

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5736776号  
(P5736776)

(45) 発行日 平成27年6月17日(2015.6.17)

(24) 登録日 平成27年5月1日(2015.5.1)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8F 265/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 265/06	
<b>CO8J 3/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J 3/12	101
<b>CO8F 2/24</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J 3/12	CER
<b>CO8F 4/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 2/24	Z
<b>CO8L 57/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 4/00	

請求項の数 11 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-506758 (P2010-506758)	(73) 特許権者	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成22年2月4日(2010.2.4)	(74) 代理人	100123788 弁理士 官崎 昭夫
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/051575	(74) 代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
(87) 国際公開番号	W02010/090246	(72) 発明者	福谷 香織 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ ヨン株式会社中央技術研究所内
(87) 国際公開日	平成22年8月12日(2010.8.12)	(72) 発明者	笠井 俊宏 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ ヨン株式会社中央技術研究所内
審査請求日	平成25年1月9日(2013.1.9)	審査官	小森 勇
(31) 優先権主張番号	特願2009-24751 (P2009-24751)		
(32) 優先日	平成21年2月5日(2009.2.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2009-193366 (P2009-193366)		
(32) 優先日	平成21年8月24日(2009.8.24)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル重合体粉体、硬化性樹脂組成物及び硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アセトン可溶分が30質量%以上で、アセトン可溶分の質量平均分子量が10万以上で、アルカリ金属イオンの含有量が10ppm以下で、体積平均一次粒子径(D<sub>v</sub>)が200nm以上であるビニル重合体粉体。

【請求項2】

硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)の含有量が20ppm以下である請求項1に記載のビニル重合体粉体。

【請求項3】

体積平均一次粒子径(D<sub>v</sub>)と個数平均一次粒子径(D<sub>n</sub>)との比(D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>)が3.0以下である、請求項1に記載のビニル重合体粉体。

【請求項4】

体積平均一次粒子径(D<sub>v</sub>)が8μm以下である、請求項1に記載のビニル重合体粉体。

【請求項5】

請求項1に記載のビニル重合体粉体及び硬化性樹脂を含有する硬化性樹脂組成物。

【請求項6】

硬化性樹脂がエポキシ樹脂である請求項5に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項7】

請求項5に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

## 【請求項 8】

請求項 5 に記載の硬化性樹脂組成物を用いた半導体封止材料。

## 【請求項 9】

請求項 5 に記載の硬化性樹脂組成物を用いたシート状物品。

## 【請求項 10】

過硫酸アンモニウム及びアゾ化合物から選ばれる少なくとも 1 種の重合開始剤と、アンモニウム塩型アニオン系乳化剤及びノニオン系乳化剤から選ばれる少なくとも 1 種の乳化剤とを用いて、ビニル単量体を乳化重合し、

得られたビニル重合体のエマルジョンを噴霧乾燥する、請求項 1 に記載のビニル重合体粉体の製造方法。

10

## 【請求項 11】

過硫酸アンモニウム及びアゾ化合物から選ばれる少なくとも 1 種の重合開始剤と、アンモニウム塩型アニオン系乳化剤及びノニオン系乳化剤から選ばれる少なくとも 1 種の乳化剤とを用いて、異なる組成のビニル単量体混合物を 2 段階以上で乳化重合し、

得られたビニル重合体のエマルジョンを噴霧乾燥する、請求項 1 に記載のビニル重合体粉体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はビニル重合体粉体、ビニル重合体粉体を含む硬化性樹脂組成物及び硬化性樹脂組成物の硬化物に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

モバイル機器、デジタル家電、通信機器、車載用電子機器等の IT 関連技術の進歩に伴い、エレクトロニクス分野で使用される樹脂素材が重要視されている。例えば、耐熱性及び絶縁性に優れるエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル系硬化性樹脂、オキセタン系硬化性樹脂等の、熱硬化性樹脂又は活性エネルギー線硬化性樹脂に対する需要は急速に高まっている。

特に、エポキシ樹脂からなる樹脂組成物はガラス転移温度が高く、絶縁性、難燃性、接着性に優れる素材であり、半導体の封止材料、各種の絶縁材料、接着剤等に使用されている。

30

## 【0003】

中でも、常温で液状のエポキシ樹脂は、常温で注型や塗布できることから各種のペースト状又はフィルム状の材料として使われている。具体的には、一次実装用アンダーフィル材、二次実装用アンダーフィル材、ワイヤーボンドにおけるグラブトップ材等の液状封止材；基板上の各種チップ類を一括で封止する封止用シート；プレディスペンス型のアンダーフィル材；ウエハーレベルで一括封止する封止シート；3 層銅張積層板用の接着層；ダイボンドフィルム、ダイアタッチフィルム、層間絶縁フィルム、カバーレイフィルム等の接着層；ダイボンドペースト、層間絶縁ペースト、導電ペースト、異方導電ペースト等の接着性ペースト；発光ダイオードの封止材；光学接着剤；液晶、有機 EL 等の各種フラットパネルディスプレイのシーリング材等の各種用途に用いられている。

40

## 【0004】

上記のエポキシ樹脂組成物は、ディスペンサーによる精密な注入や塗布、スクリーン印刷による精密なパターン塗布、高い膜厚精度でのフィルム上へのコーティング等の精密加工ができることが近年重要になってきている。そのためには、このエポキシ樹脂組成物の粘度特性が安定していることが重要で、環境温度によって粘度が顕著に低下したり上昇したりすることは致命的である。

しかしながら、エポキシ樹脂組成物は硬化に時間がかかり、粘度の温度依存性が高いため、硬化するまでの温度上昇により粘度が顕著に低下することから、高精度な塗布・パターン形成が困難な状況にある。

50

## 【 0 0 0 5 】

例えば、エポキシ樹脂組成物をアンダーフィル材として使用する場合、ディスペンサーを用いて数十 $\mu\text{m}$ という狭い隙間にエポキシ樹脂組成物を流し込むためには、エポキシ樹脂組成物の流動性が高いことが必要である。しかしながら、エポキシ樹脂組成物の流動性が高いと加熱時にエポキシ樹脂組成物が硬化する前に低粘度化して流れ出して、周辺の基板や回路を汚染したり、本来の封止性能が発揮できなくなるという弊害が発生する。

また、エポキシ樹脂組成物を銅張積層板、ダイボンドフィルム等のフィルム用接着剤として使用する場合、常温で一定の膜厚に揃えて塗布したものを加熱硬化する際に、エポキシ樹脂組成物の粘度低下が激しく起こってエポキシ樹脂組成物が流れ出て接着剤の膜厚が変動するという問題が生じる場合がある。

このように、特に電子材料分野においては、年々高まる高精度加工の要求により、使用するエポキシ樹脂組成物には温度上昇しても粘度低下しないことや早期に形状が安定化することへの要望が極めて強い。

## 【 0 0 0 6 】

エポキシ樹脂組成物に上記のような特性を付与する方法として、加熱により速やかにエポキシ樹脂組成物をゲル状態とするために、エポキシ樹脂組成物に特定のゴム状粒子を配合し、ゲル化性付与剤（以下、「プレゲル剤」という。）として用いる方法がある。

しかしながら、ゴム状粒子はゲル化性を付与する能力としては不十分であり、また粒子のガラス転移温度が低いために粒子同士の融着が強く、エポキシ樹脂のような液状物の中で一次粒子に分散させることは困難である。またゴム状粒子のイオン純度（イオン濃度）

## 【 0 0 0 7 】

近年の電子材料分野におけるエポキシ樹脂組成物への要望は単なるゲル化性の付与だけでなく、電気特性への影響を低減するための高いイオン純度（即ち、低いイオン濃度）、狭いピッチ内にも速やかに浸透していけるだけの高レベルな浸透性、極めて短時間でのゲル化速度等が同時に求められている。これらを満足する材料は従来まで提案されていないのが実状である。

## 【 0 0 0 8 】

例えば、特許文献1では、ビニル重合体粒子をプレゲル剤として用いる方法が提案されている。この方法ではエポキシ樹脂組成物にゲル化性を付与できるが、ビニル重合体粒子の一次粒子への分散性が充分ではないため、電子材料分野で必要とされるファインピッチ化への対応や、薄型化への対応に満足できる状態とはいえない。また、フィルム基材上にエポキシ樹脂組成物を薄く塗布する際には、ブツを発生してしまい品質不良を生じる。更に、エポキシ樹脂組成物のイオン濃度についても考慮されていない。

## 【 0 0 0 9 】

特許文献2では、イオン架橋されたゴム状粒子をプレゲル剤として用いる方法が提案されている。この方法では、イオン架橋によってゲル化性を付与しているため、得られる硬化物中に必然的にイオンが混入してしまい、電子材料分野には不適である。当然のことながら、エポキシ樹脂組成物のイオン濃度を下げようとするればイオン架橋ができなくなるため、ゲル化性を付与できなくなる。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 3 - 4 9 0 5 0 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 平 1 1 - 1 2 9 3 6 8 号 公 報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 1 】

本発明の目的とするところは、硬化性樹脂組成物への分散性に優れ、所定の温度で短時間の加熱によって速やかに硬化性樹脂組成物をゲル状態とし、イオン濃度が低く、得られ

10

20

30

40

50

る硬化物に優れた電気特性を発現させるための電子材料分野に適したプレゲル剤として有用なビニル重合体粉体、そのビニル重合体粉体を含有する硬化性樹脂組成物及びその硬化性樹脂組成物の硬化物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の要旨とするところは、アセトン可溶分が30質量%以上で、アセトン可溶分の質量平均分子量（以下、「Mw」という。）が10万以上で、アルカリ金属イオンの含有量が10ppm以下で、体積平均一次粒子径（Dv）が200nm以上であるビニル重合体粉体（以下、「本粉体」という。）を第1の発明とする。

また、本発明の要旨とするところは、本粉体及び硬化性樹脂を含有する硬化性樹脂組成物（以下、「本樹脂組成物」という。）を第2の発明とする。

更に、本発明の要旨とするところは、本樹脂組成物を硬化して得られる硬化物（以下、「本硬化物」という。）を第3の発明とする。

【発明の効果】

【0013】

本樹脂組成物は所定の温度で短時間の加熱によって高いゲル化が可能であり、本硬化物はイオン濃度が低く、本硬化物中での本粉体を構成するビニル重合体（以下、「本重合体」という。）の分散性が優れる。このため、本粉体、本樹脂組成物及び本硬化物は、近年の電子機器のファインピッチ化・薄膜化等に対応した高精度加工が要求される電子材料分野にも好適である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本粉体はアセトン可溶分が30質量%以上で、アセトン可溶分のMwが10万以上で、アルカリ金属イオンの含有量が10ppm以下で、体積平均一次粒子径（Dv）が200nm以上である。

本粉体のアセトン可溶分が30質量%以上であれば、本樹脂組成物に十分なゲル化性を付与することができ、高温においてもエポキシ樹脂の流動が抑制される。

また、本粉体のアセトン可溶分は、後述するエポキシ樹脂の粘度が極めて低い場合でも高いゲル化性を付与できることから、40質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、80質量%以上が更に好ましい。特に、低粘度で使用される用途では、少ない添加量で高いゲル化性を付与できることが要求されるため、アセトン可溶分が多いほど幅広い用途に使用できる。

本発明において、アセトン可溶分は、後述するアセトン可溶分の測定法により得られたものをいう。

【0015】

本粉体のアセトン可溶分のMwが10万以上であれば、少ない添加量で高いゲル化性を付与でき、高温においてもエポキシ樹脂の流動が抑制される。また、エポキシ樹脂への溶解性が低下することがなく、短時間で十分なゲル状態にできることから、本粉体のアセトン可溶分のMwは2000万以下が好ましい。

本粉体のアセトン可溶分のMwは、後述するエポキシ樹脂の粘度が極めて低い場合でも高いゲル化性を付与できることから、40万以上が好ましく、60万以上がより好ましく、80万以上が更に好ましく、100万以上が最も好ましい。また、一定温度で効率的にゲル状態にできることから、1000万以下がより好ましく、500万以下が更に好ましい。

本発明においてゲル状態は、後述する測定法により得られたゲル化温度及びゲル化性能で評価することができる。

また、本発明において、Mwは後述するMwの測定法により得られたものをいう。

【0016】

本粉体中のアルカリ金属イオンの含有量が10ppm以下で、本硬化物の絶縁特性が優れたものとなる。

本粉体中のアルカリ金属イオンの含有量は、5 ppm以下が好ましく、1 ppm以下がより好ましい。硬化性樹脂組成物は様々な用途に用いられるが、半導体ウェハーに直接触れる用途では、高い電気特性が要求される。また電子機器の薄型化に伴い、僅かなイオン性不純物の存在が絶縁不良を生じる場合もある。

従って、アルカリ金属イオンの含有量が上記の範囲内であれば、幅広い用途に使用できる。また、プレゲル剤を多量に必要とする用途でも使用できる。

本発明において、本粉体中のアルカリ金属イオンの含有量はNaイオン及びKイオンの合計量であり、後述するアルカリ金属イオンの含有量の測定法により得られたものをいう。

#### 【0017】

本粉体の体積平均一次粒子径(D<sub>v</sub>)は200nm以上であり、500nm以上が好ましい。通常、噴霧乾燥法や湿式凝固法等によって得られる粉体は、一次粒子が多数集合した凝集粉体であるが、体積平均一次粒子径(D<sub>v</sub>)が200nm以上の場合には、この凝集粉体が一次粒子に分散し易く、液状エポキシ樹脂等の硬化性樹脂に配合した際の本粉体の分散性が良好となる。また、体積平均一次粒子径(D<sub>v</sub>)が200nm以上であれば、粒子が持つ総表面積を十分に小さくできるため、硬化性樹脂組成物の粘度が上昇しにくいという利点を持つ。

また、ファインピッチ化や薄膜化への対応が可能であることから、本粉体の体積平均一次粒子径(D<sub>v</sub>)は、8μm以下が好ましく、5μm以下がより好ましく、1μm以下が更に好ましい。

#### 【0018】

本粉体は、粉体としての性状や構造は問わない。例えば、重合で得られた一次粒子が多数集合して凝集粉体(二次粒子)を形成していてもよく、それ以上の高次構造を形成していてもよい。但し、このような凝集粉体の場合、一次粒子同士が強固に結合せず、緩く凝集している状態が好ましい。これにより、硬化性樹脂中で一次粒子が微細、且つ均一に分散される。

#### 【0019】

また、本粉体は、硬化性樹脂中での分散性が良好となることから、体積平均一次粒子径(D<sub>v</sub>)の小さな粒子が少ないものが好ましく、単分散性の良好なものが好ましい。

本発明において、本粉体の単分散性は、本粉体の体積平均一次粒子径(D<sub>v</sub>)と個数平均一次粒子径(D<sub>n</sub>)との比(D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>)で示される。本粉体のD<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>としては3.0以下が好ましく、2.0以下がより好ましく、1.5以下が更に好ましい。本粉体の単分散性が高い(D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>が1に近い)ほど、本樹脂組成物のゲル化が短時間で急速に進行し、本樹脂組成物の貯蔵安定性との両立がし易くなる傾向にある。

#### 【0020】

本粉体中の硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)の含有量は20ppm以下が好ましい。電子材料に用いる硬化性樹脂組成物は、銅やアルミニウム等の金属製のワイヤーや回路配線等と接触する環境で用いられることから、硫酸イオンが残存すると金属腐食を引き起こし、導通不良や誤動作の原因となる場合がある。本粉体中の硫酸イオンの含有量が20ppm以下であれば、幅広い用途に使用できる。

本発明において、本粉体中の硫酸イオンの含有量は、後述する硫酸イオンの含有量の測定法により得られたものをいう。

#### 【0021】

本重合体を得るため、乳化重合法や懸濁重合法でビニル単量体を重合する場合、硫酸塩以外に、硫酸エステルやスルホン酸化合物等を用いることがある。これらの化合物に含まれる、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、硫酸エステルイオンも、金属腐食を引き起こす場合がある。

従って、ビニル単量体の重合時には、硫酸エステルやスルホン酸化合物等の使用量を減らすことが好ましい。

#### 【0022】

10

20

30

40

50

本重合体は、ラジカル重合可能なビニル単量体（以下、「本単量体」という。）を重合して得られる。

本重合体の重合方法としては、真球状粒子を得やすいこと及び粒子モルフォロジーを制御しやすいことから、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、膨潤重合法、ミニエマルジョン重合法、分散重合法及び微細懸濁重合法が好ましい。この中では、分散性に優れ、ファインピッチ化にも対応した粒子径を持つ重合体得られることから、ソープフリー乳化重合法がより好ましい。

本重合体は、本樹脂組成物の粘度が上昇せず流動性に優れることから、真球状の粒子が好ましい。

#### 【0023】

本重合体（一次粒子）の内部モルフォロジーについては特に限定されるものではなく、重合体組成、分子量、ガラス転移温度、溶解度パラメーター等の各種因子が均一であっても、コアシェル構造やグラディエント構造等、一般的に認識されている様々な粒子モルフォロジーを有していてもよい。

本重合体は、コアシェル粒子として知られる、2段階以上の同心円状のモルフォロジーを有することが好ましい。

#### 【0024】

本重合体の内部モルフォロジーを制御する方法としては、例えば、粒子の内側と外側で溶解度パラメーターや分子量の異なる多層構造粒子にする方法が挙げられる。この方法は、本樹脂組成物の貯蔵安定性（ポットライフ）とゲル化速度とを両立し易くなることから好ましい。

本重合体の内部モルフォロジーを制御するための、工業的に実用性の高い手法としては、例えば、異なる組成のビニル単量体混合物を多段階で、逐次的に滴下重合する方法が挙げられる。

#### 【0025】

本重合体がコアシェル構造を有しているかどうかの判定方法としては、例えば、重合過程でサンプリングされる重合体粒子の粒子径が確実に成長していること、及び重合過程でサンプリングされる重合体粒子の最低造膜温度（MFT）や各種溶剤への溶解度が変化していることを、同時に満足することを確認することが挙げられる。

また、透過型電子顕微鏡（TEM）により本重合体の切片を観察して、同心円状の構造の有無を確認する方法、又は凍結破断された本重合体の切片を走査型電子顕微鏡（クライオSEM）で観察して、同心円状の構造の有無を確認する方法が挙げられる。

#### 【0026】

本粉体は、本単量体を乳化重合し、得られた本重合体のエマルジョンを噴霧乾燥することにより製造される。

本単量体を乳化重合する際には、重合開始剤及び乳化剤を用いる。

重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム及びアゾ化合物から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。乳化剤としては、アンモニウム塩型アニオン系乳化剤及びノニオン系乳化剤から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

更に、本重合体の内部モルフォロジーを制御するため、異なる組成のビニル単量体混合物を2段階以上で乳化重合することが好ましい。

#### 【0027】

本単量体としては、ラジカル重合可能なビニル単量体であれば特に限定されない。

本単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アク

10

20

30

40

50

リレート、*t*-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-イル-メタクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート；(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；スチレン、*m*-メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-メチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジル(メタ)アクリレート等の官能基含有(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のアクリル酸類；(メタ)アクリルアミド；ビニルピリジン、ビニルアルコール、ビニルイミダゾール、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、1-ビニルイミダゾール等のビニル単量体；モノメチルイタコネート、モノエチルイタコネート、モノプロピルイタコネート、モノブチルイタコネート、ジメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、ジプロピルイタコネート、ジブチルイタコネート等のイタコン酸エステル；モノメチルフマレート、モノエチルフマレート、モノプロピルフマレート、モノブチルフマレート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、ジプロピルフマレート、ジブチルフマレート等のフマル酸エステル；及びモノメチルマレート、モノエチルマレート、モノプロピルマレート、モノブチルマレート、ジメチルマレート、ジエチルマレート、ジプロピルマレート、ジブチルマレート等のマレイン酸エステルが挙げられる。

10

20

## 【0028】

これらの単量体は、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

これらの単量体の中では、ラジカル重合が容易であり、且つ乳化重合が容易であることから、(メタ)アクリレート、官能基含有(メタ)アクリレート、アクリル酸類が好ましい。

尚、塩化ビニルや塩化ビニリデンのようなハロゲン原子を含有する単量体は、金属腐食を引き起こす場合があることから、用いないことが好ましい。

## 【0029】

本単量体を2段階で逐次重合する場合には、本重合体の物性の観点から、1段目の重合に(メタ)アクリレート、2段目の重合に(メタ)アクリレート、官能基含有(メタ)アクリレート、アクリル酸類を用いることが好ましい。

30

本単量体を3段階以上で逐次重合する場合には、本重合体の物性の観点から、内層の重合に(メタ)アクリレート、最外層の重合に(メタ)アクリレート、官能基含有(メタ)アクリレート、アクリル酸類を用いることが好ましい。

尚、本発明において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを示す。

## 【0030】

本単量体を重合する際には、重合開始剤、乳化剤、分散安定剤、連鎖移動剤を用いることができる。

## 【0031】

40

重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス-(2-メチルプロピオネート)等の油性アゾ化合物；4,4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(2-ヒドロキシエチル)]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス[2-(5

50

-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]又はその塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]又はその塩、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]又はその塩、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}又はその塩、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)又はその塩、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)又はその塩、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]又はその塩等の水溶性アゾ化合物;及び過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、ラウロイルパーオキシド、プロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パーメンタハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート等の有機過酸化物が挙げられる。

10

## 【0032】

重合開始剤は、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

これらの中では、アルカリ金属イオンを含有しない重合開始剤が好ましく、過硫酸アンモニウム及びアゾ化合物がより好ましい。また、塩化物イオンを含有しないアゾ化合物を過硫酸アンモニウムと併用することが、本粉体中の硫酸イオン( $SO_4^{2-}$ )の含有量を低減できることから更に好ましい。

## 【0033】

また、本発明の目的を逸脱しない範囲で、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、L-アスコルビン酸、フルクトース、デキストロース、ソルボース、イノシトール等の還元剤と、硫酸第一鉄、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩、過酸化物を組み合わせたレドックス系開始剤を用いることができる。

20

## 【0034】

乳化剤としては、例えば、アニオン系乳化剤、カチオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤、ベタイン系乳化剤、高分子乳化剤及び反応性乳化剤が挙げられる。

## 【0035】

アニオン系乳化剤としては、例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩;ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等のアルキル硫酸エステル塩;ポリオキシエチレンアルキルリン酸カリウム等のアルキルリン酸エステル塩;アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩;ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸アンモニウム等のジアルキルスルホコハク酸塩が挙げられる。

30

## 【0036】

カチオン系乳化剤としては、例えば、ステアリルアミン酢酸塩、ココナットアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、オクタデシルアミン酢酸塩等のアルキルアミン塩;ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩が挙げられる。

40

## 【0037】

ノニオン系乳化剤としては、例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンモノカプリレート、ソルビタンモノミリステート、ソルビタンモノベヘネート等のソルビタン脂肪酸エステル;ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル;ポリオキシ

50

エチレンソルビトールテトラオレート等のポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等のポリオキシエチレンアルキルエステル；ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等のポリオキシアルキレン誘導体が挙げられる。

【0038】

ベタイン系乳化剤としては、例えば、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のアルキルベタイン；ラウリルジメチルアミンオキサイド等のアルキルアミンオキサイドが挙げられる。

高分子乳化剤としては、例えば、高分子カルボン酸ナトリウム塩、高分子ポリカルボン酸アンモニウム塩、高分子ポリカルボン酸が挙げられる。

反応性乳化剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム等のポリオキシアルキレンアルケニルエーテルが挙げられる。

【0039】

乳化剤は、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

これらの中では、アルカリ金属イオンを含有しない乳化剤が好ましく、ジアルキルスルホコハク酸塩及びポリオキシアルキレン誘導体がより好ましい。また、ジアルキルスルホコハク酸塩とポリオキシアルキレン誘導体を併用することが、スルホン酸化合物等の使用量を低減できることから更に好ましい。

【0040】

分散安定剤としては、例えば、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、澱粉末シリカ等の水難溶性無機塩；ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、セルロース誘導体等のノニオン系高分子化合物；及びポリアクリル酸又はその塩、ポリメタクリル酸又はその塩、メタクリル酸エステルとメタクリル酸又はその塩との共重合体等のアニオン系高分子化合物が挙げられる。これらの中では、電気特性に優れることからノニオン系高分子化合物が好ましい。また、重合安定性との両立の観点から目的に応じて2種以上の分散安定剤を併用することができる。

【0041】

連鎖移動剤としては、例えば、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、t-オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等のメルカプタン；四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化合物；及び -メチルスチレンダイマーが挙げられる。

これらの連鎖移動剤は、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

【0042】

本粉体は、本重合体のエマルジョンを、噴霧乾燥法（スプレードライ法）により粉体として回収して得られる。

噴霧乾燥法は、重合体のエマルジョンを微小液滴状に噴霧し、これに熱風を当てて乾燥するものである。

【0043】

噴霧乾燥法において、液滴を発生する方法としては、例えば、回転円盤型式、圧力ノズル式、二流体ノズル式、加圧二流体ノズル式が挙げられる。

乾燥機容量は、実験室で使用するような小規模なスケールから、工業的に使用するような大規模なスケールまでのいずれでも使用することができる。

乾燥用加熱ガスの供給部である入口部、また、乾燥用加熱ガス及び粉体の排出口である出口部の位置も、通常用いられている噴霧乾燥の装置と同様であってよい。

【0044】

10

20

30

40

50

噴霧乾燥する際には、本重合体のエマルジョンを単独で用いても、複数を混合して用いてもよい。また、噴霧乾燥時のブロッキング、嵩比重等の粉体特性を向上させるために、シリカ、タルク、炭酸カルシウム等の無機質充填剤や、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等を添加してもよい。

また、必要に応じて、酸化防止剤や添加剤等を加えて噴霧乾燥してもよい。

【 0 0 4 5 】

本発明において、本粉体は硬化性樹脂に添加して使用することができる。

硬化性樹脂としては熱硬化性樹脂及び活性エネルギー線硬化性樹脂が挙げられる。

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、オキサタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂及びポリイミド樹脂が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

10

【 0 0 4 6 】

活性エネルギー線硬化性樹脂は、紫外線や電子線等の照射により硬化する樹脂が挙げられ、例えば、活性エネルギー線硬化性アクリル樹脂、活性エネルギー線硬化性エポキシ樹脂及び活性エネルギー線硬化性オキサタン樹脂が挙げられる。

また、本発明においては、硬化性樹脂として、目的に応じて熱硬化と活性エネルギー線硬化のハイブリッド硬化（デュアルキュア）タイプのものを使用することができる。

これらの中で硬化性樹脂としては、絶縁性が高く電気特性に優れ電子材料分野に好適であることから、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂及びオキサタン樹脂が好ましい。

20

【 0 0 4 7 】

エポキシ樹脂としては、例えば、J E R 8 2 7、J E R 8 2 8、K E R 8 3 4（ジャパンエポキシレジン（株）製）、R E - 3 1 0 S（日本化薬（株）製）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；J E R 8 0 6 L（ジャパンエポキシレジン（株）製）、R E 3 0 3 S - L（日本化薬（株）製）等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；H P - 4 0 3 2、H P - 4 0 3 2 D（大日本インキ化学（株）製）等のナフタレン型エポキシ樹脂；N C - 3 0 0 0（日本化薬（株）製）、Y X 4 0 0 0（ジャパンエポキシレジン（株）製）等のピフェニル型エポキシ樹脂；Y D C - 1 3 1 2、Y S L V - 8 0 X Y、Y S L V - 1 2 0 T E（東都化成（株）製）等の結晶性エポキシ樹脂；Y X 8 0 0 0（ジャパンエポキシレジン（株）製）、C E L 2 0 2 1 P（ダイセル化学工業（株）製）等の脂環式エポキシ樹脂；E P P N - 5 0 1 H、E P P N - 5 0 1 H Y、E P P N - 5 0 2 H（日本化薬（株）製）等の耐熱性エポキシ樹脂が挙げられる。

30

【 0 0 4 8 】

その他にも、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、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、臭素化エポキシ樹脂及びグリシジルアミン型エポキシ樹脂が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

また、エポキシ樹脂としては、上記エポキシ樹脂のプレポリマーや、ポリエーテル変性エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂のような前記エポキシ樹脂と他の重合体との共重合体及びエポキシ樹脂の一部がエポキシ基を有する反応性希釈剤で置換されたものも挙げられる。

40

【 0 0 5 0 】

上記の反応性希釈剤としては、例えば、レゾルシングリシジルエーテル、t - ブチルフェニルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル、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、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、1 - ( 3 - グリシドキシプロピル ) - 1 , 1 , 3 , 3 - ペンタメチルシロキサン、N - グリシジル - N , N - ビス [ 3 - ( トリメトキシシリル ) プロピル ] アミン等のモノグリシジル化合物；ネオペンチルグ

50

リコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオ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等のジグリシジル化合物；及び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等のモノ脂環式エポキシ化合物が挙げられる。

【0051】

これらのエポキシ樹脂は、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

本発明においては、エポキシ樹脂としては、本樹脂組成物にゲル化性を付与する点で、常温で液体のエポキシ樹脂が、又は常温で固体であるが加熱時に硬化が十分に進行する前に液体化するエポキシ樹脂を主成分とするものが好ましい。

【0052】

また、本樹脂組成物を液状封止材として使用する場合は、エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール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、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、1,6-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、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、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂及びビスフェノールD型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0053】

本発明において、本樹脂組成物は前述の本粉体及び硬化性樹脂を含有するものである。

本樹脂組成物中の本粉体の配合率としては1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましい。本粉体の配合率が1質量%以上で十分なゲル状態を実現することができる。用途・加工方法による染み出しやパターン乱れ等が生じる可能性を抑制することができる。また、本粉体の配合率としては50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。本粉体の配合率が50質量%以下で本樹脂組成物のペースト粘度が上昇するのを抑制し、用途によって加工性・作業性が低下する可能性を抑制することができる。

また、所望のゲル化性を発現させるために、ゲル化温度の異なる複数の本粉体を併用してもよい。

【0054】

本樹脂組成物は、ディスペンサー、スクリーン印刷、ディッピング、注型、ナイフコーターやドクターコーター等によるコーティング等の各種用途に使用することができる。

【0055】

本樹脂組成物には、必要に応じて各種のフィラー及び添加剤を配合することができる。

フィラーとしては、例えば、銀粉、金粉、ニッケル粉、銅粉等の導電性フィラー；及び窒化アルミニウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ等の絶縁フィラーが挙げられる。フィラーの配合量は添加目的に応じて適宜必要量配合できる。

【0056】

シリカとしては、例えば、形状が板状、芯状、球状又は不定形である、結晶性又は非晶性シリカが挙げられる。

球状のシリカは、本樹脂組成物のゲル化性及び粘度特性を損なわない範囲で、公知のものを用いることができる。具体的には、粗粒子をカットしたシリカ；分散性、高流動性及び高充填の点から、ホースフィールドズのパッキングモデルに準拠して様々な粒子径のシリカを配合したシリカ粒子を用いることができる。

【0057】

添加剤としては、例えば、チキソ付与剤、流動性向上剤、難燃剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、イオン吸着体、カップリング剤、離型剤及び応力緩和剤が挙げられる。

難燃剤は、本発明の目的を逸脱しない範囲であれば、リン系、ハロゲン系、無機系難燃

10

20

30

40

50

剤等、公知のものを用いればよい。

【0058】

耐熱安定剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-エチルフェノール、ステアリル- (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のモノフェノール類；2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-{ (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等のビスフェノール類；1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3,3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*S*-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン、トコフェノール等の高分子型フェノール類が挙げられる。

10

20

【0059】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート等が挙げられる。

【0060】

リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、ビス[2-*t*-ブチル-6-メチル-4-{2-(オクタデシルオキシカルボニル)エチル}フェニル]ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類；9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類が挙げられる。

30

これらの酸化防止剤はそれぞれ単独で使用できるが、フェノール系/イオウ系、又はフェノール系/リン系のように2種以上を併用することが好ましい。

40

【0061】

本発明においては、本樹脂組成物中の硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を使用する場合、例えば、酸無水物、アミン化合物、フェノール化合物等の硬化剤を使用して硬化させることができる。硬化剤を使用することによりエポキシ樹脂の硬化性及び硬化物特性を調整することができる。特に、硬化剤として酸無水物を使用する場合、本硬化物の耐熱性や耐薬品性を向上させることができ、好ましい。

【0062】

前記の酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、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、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル

50

酸、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリトリメリテート、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物及びポリ(エチルオクタデカン二酸)無水物が挙げられる。これらの中で、耐候性、耐光性、耐熱性等が求められる用途ではメチルヘキサヒドロ無水フタル酸及びヘキサヒドロ無水フタル酸が好ましい。

#### 【0063】

アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、m-キシレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン等の脂肪族ポリアミン；イソホロジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、メチレンビスシクロヘキサナミン、ノルボルネンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、2,5(2,6)-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2,2,1]ヘプタン等の脂環族ポリアミン；ジアミノジエチルジフェニルメタン、ジアミノフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルメタン、m-フェレンジアミン、ジアミノジエチルトルエン等の芳香族ポリアミンが挙げられる。

耐候性、耐光性、耐熱性等が求められる用途では2,5(2,6)-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2,2,1]ヘプタン及びイソホロンジアミンが好ましい。これらは、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

#### 【0064】

フェノール化合物としては、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、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD及びこれらビスフェノール類のジアリル化合物の誘導体が挙げられる。これらの中で、本硬化物の機械強度及び硬化性に優れることからビスフェノールAが好ましい。これらは、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

#### 【0065】

前記の硬化剤の使用量としては、本硬化物の耐熱性及び硬化性に優れることからエポキシ樹脂100質量部に対して20~120質量部が好ましく、60~110質量部がより好ましい。硬化剤の使用量としては、エポキシ基1当量あたり、酸無水物の場合には、酸無水物基が好ましくは0.7~1.3当量、より好ましくは0.8~1.1当量程度であり、アミン系化合物の場合には、活性水素が好ましくは0.3~1.4当量、より好ましくは0.4~1.2当量程度、フェノール化合物の場合には、活性水素が好ましくは0.3~0.7当量、より好ましくは0.4~0.6当量程度である。

#### 【0066】

本発明においては、エポキシ樹脂を硬化させる際に、必要に応じて硬化促進剤、潜在性硬化剤等を使用することができる。

硬化促進剤としては、エポキシ樹脂の熱硬化触媒として用いられている公知のものを使用することができる。例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物；イミダゾール化合物とエポキシ樹脂のアダクト；トリフェニルホスフィン等の有機リン化合物；テトラフェニルホスフィンテトラフェニルボレート等のボレート類；及びジアザピシクロウンデセン(DBU)が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

硬化促進剤が使用される場合、硬化促進剤は、通常、エポキシ樹脂100質量部に対して0.1~8質量部、好ましくは0.5~6質量部が添加される。

#### 【0067】

潜在性硬化剤は、常温では固体であり、エポキシ樹脂の加熱硬化時に液化して硬化剤として作用するものである。

潜在性硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド、カルボヒドラジド、シュウ酸ジヒ

10

20

30

40

50

ドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、イミノジ酢酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジヒドラジド、ヘキサデカンジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4,4'-ビスベンゼンジヒドラジド、1,4-ナフトエ酸ジヒドラジド、アミキュアVDH及びアミキュアUDH（いずれも商品名、味の素（株）製）、クエン酸トリヒドラジド等の有機酸ヒドラジド及び各種のアミンアダクト系化合物が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

10

**【0068】**

本発明においては、本樹脂組成物中の硬化性樹脂としてオキセタン樹脂を使用する場合、例えば、酸無水物等の硬化剤、又は、熱によりオキセタン環の開環及び重合を開始させることができる硬化触媒を配合して硬化させることができる。オキセタン樹脂としては、例えば、EHO、OXBP、OXMA、OXTP（宇部興産（株）製）が挙げられる。

硬化剤又は硬化触媒の使用量は、エポキシ樹脂の場合と同様である。また、オキセタン樹脂にエポキシ樹脂を併用してもよい。

**【0069】**

本樹脂組成物を調製する際には、公知の混練装置を用いることができる。

本樹脂組成物を得るための混練装置としては、例えば、らいかい機、アトライタ、プラネタリミキサ、ディゾルバー、三本ロール、ボールミル及びビーズミルが挙げられる。また、これらは2種以上を併用することができる。

20

本樹脂組成物に添加剤等を配合する場合、配合する順番は特に問わないが、本発明の効果を十分に発揮するために、本粉体はできるだけ最後に混練することが好ましい。また、混練による剪断発熱等で、系内の温度が上がるような場合には、混練中に温度を上げない工夫をすることが好ましい。

熱安定剤等は、予め水溶液の状態の本重合体のエマルジョンに配合し、前記した条件で噴霧乾燥して用いることもできる。

**【0070】**

本樹脂組成物は、一次実装用アンダーフィル材、二次実装用アンダーフィル材、ワイヤーボンドにおけるグラブトップ材等の液状封止材；基板上の各種チップ類を一括で封止する封止用シート；プレディスプレイ型のアンダーフィル材；ウエハーレベルで一括封止する封止シート；3層銅張積層板用の接着層；ダイボンドフィルム、ダイアタッチフィルム、層間絶縁フィルム、カバーレイフィルム等の接着層；ダイボンドペースト、層間絶縁ペースト、導電ペースト、異方導電ペースト等の接着性ペースト；発光ダイオードの封止材；光学接着剤；液晶、有機EL等の各種フラットパネルディスプレイのシーリング材等の各種用途に使用することができる。

30

**【0071】**

例えば、半導体IC電極とパッケージ基板電極とを金属接合（一次実装）した後、又は、半導体ICパッケージをマザー基板に搭載した（二次実装）後、各接合部間に充填するような後供給型アンダーフィルとして、一般的に用いられるディスペンサー塗布で使用するすることができる。

40

また、半導体IC電極とパッケージ基板電極とを金属結合又は圧接接続する前にパッケージ基板上に塗布するような先供給アンダーフィルとしては、一般的に液状とフィルム状があるが、それぞれの形状に応じて、ディスペンサーやスクリーン印刷のどちらにも使用することができる。

**【0072】**

また、プレス装置やロールラミネーター等で半導体や電子デバイスを封止できるもので、デバイスの上にシートをおき、熱と圧力で樹脂を流動させ封止させるような封止用シート状物の用途にも使用できる。

50

このような目的で使用される封止用シート状物としては、剥離フィルムに保護された状態で、その形状がロール状、短冊状、ラベル状等様々であり、ワイヤーボンドタイプ、フリップチップ、ウエハーレベルCSP、モジュール等の封止に使用できるようなものが挙げられる。

また、その厚みとしては、例えば、30～500 $\mu\text{m}$ が挙げられる。

#### 【0073】

半導体シリコンチップをリードフレームに搭載するために用いられるダイアタッチペーストとしては、例えば、シリンジディスペンサ法、ラインドロー(PD)法、スタンピング法、スクリーン印刷法等が挙げられる。

この場合の本樹脂組成物の配合としては、例えば、用いるベース樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シアネートエステル樹脂、マレイミド樹脂が挙げられる。

フィラーとしては、Ag、Au、Cu、Ni等の導電性タイプ；SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BN等の絶縁性タイプが挙げられる。希釈剤としては、例えば、ブチルセルソルブ、ブチルセルソルブアセテート等の溶剤タイプ；反応性希釈剤(低粘度エポキシ)等の無溶剤タイプが挙げられる。

#### 【0074】

本樹脂組成物をワニス化すれば、ガラスクロス等の基材に含浸させて半硬化の状態とし、プリプレグとしても使用できる。プリプレグの厚みは、40～200 $\mu\text{m}$ と用途により様々である。

#### 【0075】

本硬化物は本樹脂組成物を硬化して得られるものである。

硬化性樹脂として熱硬化性樹脂を使用する場合、硬化条件としては、例えば、80～180で10分～5時間程度である。

また、硬化性樹脂として活性エネルギー線硬化性樹脂を使用する場合、使用する活性エネルギー線としては、例えば、電子線、紫外線、ガンマ線及び赤外線が挙げられる。また、活性エネルギー線の硬化条件としては、紫外線で硬化させる場合、高圧水銀灯、エキシマランプ、メタルハライドランプ等を備えた公知の紫外線照射装置を使用することができる。

紫外線照射量としては50～1,000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度である。電子線で硬化させる場合、公知の電子線照射装置を使用することができ、電子線照射量としては10～100 $\text{kGy}$ 程度である。

#### 【実施例】

#### 【0076】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下において、「部」及び「%」はそれぞれ「質量部」及び「質量%」を示す。但し、貯蔵安定性における増粘率「%」と誘電率における増加率「%」はこの限りではない。

本実施例における各評価項目は、以下の方法により実施した。

#### 【0077】

(1) エマルション粒子径及び単分散性

ビニル重合体のエマルションをイオン交換水で希釈し、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置((株)堀場製作所製LA-910W)を用い、エマルション粒子径として体積平均一次粒子径(D<sub>v</sub>)及び個数平均一次粒子径(D<sub>n</sub>)を測定した。

屈折率は仕込みモノマー組成から算出される屈折率を用いた。粒子がコアシェル構造等の多層構造を持つ場合には、各層毎の屈折率を算出し、層毎の質量比で全体平均を算出して用いた。

いずれも平均径としてはメジアン径を用いた。また、D<sub>v</sub>及びD<sub>n</sub>の値より単分散性(D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>)を求めた。下記の基準で単分散性を評価した。

A: 1.5以下

B: 1.5を超え、2.0以下。

C : 2.0 を超え、3.0 以下。

D : 3.0 を超える

ビニル重合体エマルションの試料濃度は、装置に付属の散乱光強度モニターにおいて適正範囲となるよう適宜調整した。

【0078】

(2) アセトン可溶分

ビニル重合体粉体 1 g をアセトン 50 g に溶解させ、70 で 6 時間還流及び抽出した後、遠心分離装置（（株）日立製作所製、CRG SERIES）を用いて、4 にて 14,000 rpm で 30 分間遠心分離した。分離したアセトン可溶分をデカンテーションで取り除き、アセトン不溶分を真空乾燥機にて 50 で 24 時間乾燥させて質量を測定した。アセトン可溶分（%）は以下の式にて算出した。

$$(\text{アセトン可溶分}) = (1 - \text{アセトン不溶分の質量}) \times 100$$

【0079】

(3) アセトン可溶分の分子量

上記のアセトン可溶分の測定で得られたアセトン可溶分からアセトンを留去してアセトン可溶分の固形物を得た。この固形物についてゲルパーミエーションクロマトグラフィを用いて下記の条件で質量平均分子量（Mw）を測定した。また、併せて数平均分子量（Mn）も測定した。

装置 : 東ソー（株）製 HLC 8220

カラム : 東ソー（株）製 TSK gel Super HZM-M（内径 4.6 mm × 長さ 15 cm）

本数 ; 4 本、排除限界 ;  $4 \times 10^6$

温度 : 40

キャリアー液 : テトラヒドロフラン

流量 : 0.35 ml / 分

サンプル濃度 : 0.1 %

サンプル注入量 : 10  $\mu$ l

標準 : ポリスチレン

【0080】

(4) イオン性不純物

ビニル重合体粉体 20 g をガラス製耐圧容器に量り取り、これにメスシリンダーを用いてイオン交換水 200 ml を加え、しっかり蓋をして強く振り混ぜて均一に分散させ、ビニル重合体粉体の分散液を得た。この後、得られた分散液を 95 のギヤーオープン内に 20 時間静置してビニル重合体粉体中のイオン分の抽出を行なった。

次いで、ガラス容器をオープンから取り出して冷却した後、ギヤーオープン加熱後の分散液を 0.2  $\mu$ m セルロース混合エステル製メンブレンフィルター（アドバンテック東洋（株）製、型番 : A020A025A）で濾過し、濾液を 100 ml サンプル瓶 2 本に 100 ml づつ小分けし、各サンプル瓶を用いてビニル重合体粉体中のアルカリ金属イオン及び硫酸イオンの含有量を下記の条件でそれぞれ測定した。尚、アルカリ金属イオンの含有量は Na イオン及び K イオンの合計量を測定した。

【0081】

(a) アルカリ金属イオンの含有量の測定条件

ICP 発光分析装置 : Thermo 社製 IRIS「Intrepid II XSP」

定量法 : 濃度既知試料（0 ppm、0.1 ppm、1 ppm 及び 10 ppm の 4 点）による絶対検量線法

測定波長 : Na ; 589.5 nm 及び K ; 766.4 nm

【0082】

(b) 硫酸イオンの含有量の測定条件

イオンクロマトグラフ : 日本ダイオネクス（株）製「IC-20型」

10

20

30

40

50

分離カラム：I o n P a c A S 1 2 A

定量法：硫酸イオン濃度 4 p p m の既知試料 1 点による絶対検量線法

【 0 0 8 3 】

( 5 ) 初期粘度

エポキシ樹脂組成物を調製後、直ちに 2 5 に調温し、B M 型粘度計（東京計器（株）製 B 型粘度計、ローター N o . 4、回転数 6 r p m ）を用いて粘度を測定し、エポキシ樹脂組成物の初期粘度とした。

【 0 0 8 4 】

( 6 ) 分散性

エポキシ樹脂組成物中のビニル重合体粉体の分散状態を、粒ゲージを用いて J I S K 10 - 5 6 0 0 に準拠して測定し、下記の基準で分散性を評価した。

A : 1 μ m 以下

B : 1 μ m を超え、1 0 μ m 以下。

C : 1 0 μ m を超え、2 0 μ m 以下。

D : 2 0 μ m を超える

【 0 0 8 5 】

( 7 ) ゲル化温度及び硬化温度

エポキシ樹脂組成物を動的粘弾性測定装置（ユービーエム（株）製「R h e o s o l G - 3 0 0 0」、パラレルプレート直径 4 0 m m、ギャップ 0 . 4 m m、周波数 1 H z、捻り角度 1 度）を用い、開始温度 4 0、終了温度 2 0 0 及び昇温速度 4 / 分の条件 20 で粘弾性の温度依存性を測定した。

また、測定開始時に 1 0 以上である、貯蔵弾性率  $G'$  と損失弾性率  $G''$  との比 ( $G'' / G' = \tan \delta$ ) が測定開始後昇温して 1 0 となる温度を求めた。

ビニル重合体粉体を含まないエポキシ樹脂組成物を試料に用いた場合、この温度を硬化温度 ( $T_A$ ) とし、ビニル重合体粉体を含むエポキシ樹脂組成物を試料に用いた場合、この温度をゲル化温度 ( $T_B$ ) とし、下記の基準でゲル化温度を評価した。

A : 硬化温度より低い温度でゲル化する ( $T_A > T_B$ )

D : 硬化温度に達するまでゲル化しない ( $T_A < T_B$ )

【 0 0 8 6 】

( 8 ) ゲル化性能

上記のビニル重合体粉体を含むエポキシ樹脂組成物のゲル化温度の測定において、ゲル化温度 - 2 0 での貯蔵弾性率  $G'$  を  $G'_A$ 、ゲル化温度 + 2 0 での貯蔵弾性率  $G'$  を  $G'_B$  (到達弾性率) とし、その比率 ( $G'_B / G'_A$ ) を求めて、下記の基準でゲル化性能を評価した。

尚、 $G'$  の数値で「7 . 0 7 E - 0 3」とあるのは、「7 . 0 7 × 1 0 <sup>- 3</sup>」を意味する。

A : 1 0 0 0 以上

B : 1 0 0 以上、1 0 0 0 未満。

C : 1 0 以上、1 0 0 未満。

D : 1 0 未満

【 0 0 8 7 】

( 9 ) 貯蔵安定性

エポキシ樹脂組成物の - 1 0 における貯蔵安定性を、前記の初期粘度の測定と同様に B M 型粘度計を用いて 2 4 時間貯蔵後の粘度を測定し、下式により増粘率を算出した。

[ 増粘率 ] = ( ( [ 2 4 時間貯蔵後の粘度 ] / [ 初期粘度 ] ) - 1 ) × 1 0 0 ( % )

【 0 0 8 8 】

更に、ビニル重合体粉体を含まないエポキシ樹脂組成物の増粘率を  $R_B$ 、ビニル重合体粉体を含むエポキシ樹脂組成物の増粘率を  $R_A$  とし、その比率 ( $R_A / R_B$ ) を求めて、下記の基準で貯蔵安定性を評価した。ここで、 $R_B$  が 1 % 未満となる場合には、 $R_B$  を 1 % として、比率 ( $R_A / R_B$ ) を求めた。

10

20

30

40

50

- A : 10 以下  
 B : 10 を超えて、100 以下。  
 C : 100 を超える  
 E : 測定不能

## 【0089】

尚、-10 における貯蔵安定性の評価に際しては、エポキシ樹脂組成物を-10 の冷蔵庫に24時間保管した後、取り出して直ぐに25 に調温したものについて粘度を測定した。

## 【0090】

(10) 比誘電率

10

エポキシ樹脂組成物の硬化物の試験片(長さ30mm、幅30mm及び厚さ3mm)を190 で6時間アニールした後、温度23 及び湿度50%下にて24時間以上調湿した後、比誘電率の測定装置(アジレント・テクノロジー(株)製、RF impedance/material analyzer HP4291B(商品名)、誘電率測定用電極;HP16453A、マイクロメータ((株)ミットヨ製))を用いて、周波数1GHzにおける比誘電率を測定した。

ビニル重合体粉体を含まないエポキシ樹脂組成物の比誘電率を  $r_B$ 、ビニル重合体粉体を含むエポキシ樹脂組成物の比誘電率を  $r_A$  とし、下式により増加率を求め、下記の基準で評価した。

$$[\text{増加率}] = \left( \left( r_A / r_B \right) - 1 \right) \times 100 (\%)$$

20

- A : 1.0 以下  
 B : 1.0 を超えて、2.5 以下。  
 C : 2.5 を超えて、3.0 以下。  
 D : 3.0 を超える

## 【0091】

[ビニル重合体粉体の調製]

下記の実施例1~11及び比較例1~4に従い、ビニル重合体エマルション(L1)~(L14)及びビニル重合体粉体(P1)~(P15)を製造した。実施例1~11及び比較例1~4では下記の原料を使用した。

## 【0092】

30

ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸アンモニウム:東邦化学工業(株)製、商品名「リカコールM-300」

ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル:花王(株)製、商品名「エマルゲンA-90」

- メチルメタクリレート :三菱レイヨン(株)製、商品名「アクリエステルM」  
 n-ブチルメタクリレート:三菱レイヨン(株)製、商品名「アクリエステルB」  
 n-ブチルアクリレート :三菱化学(株)製  
 アリルメタクリレート :三菱レイヨン(株)製、商品名「アクリエステルA」  
 i-ブチルメタクリレート:三菱レイヨン(株)製、商品名「アクリエステルIB」  
 メタクリル酸 :三菱レイヨン(株)製、商品名「アクリエステルMAA

40

2-ヒドロキシエチルメタクリレート:三菱レイヨン(株)製、商品名「アクリエステルHO」

- アルキルメタクリレート :三菱レイヨン(株)製、商品名「アクリエステルSL」  
 n-オクチルメルカプタン:片山化学(株)製(試薬特級品)

2,2'-アゾビス[N-(2カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ヒドレート:和光純薬(株)製、製品名「VA-057」(10時間半減期温度57 )

2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル):和光純薬(株)製、商品名「V-65」(10時間半減期温度51 )

- 1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート:日本

50

油脂（株）製、商品名「パーオクタO」

【0093】

[実施例1] ビニル重合体エマルション(L1)及びビニル重合体粉体(P1)の製造  
マックスブレンド攪拌機、還流冷却管、温度制御装置、滴下ポンプ及び窒素導入管を備えた2リットルのセパラブルフラスコにイオン交換水624.0gを投入し、120rpmで攪拌しながら窒素ガスのバブリングを30分間行なった。

別途、メチルメタクリレート226.7g及びn-ブチルメタクリレート173.3gを混合して第1段目の重合に用いる単量体混合物(M1)を用意した。

単量体混合物(M1)の内の40.0gを上記フラスコ内に投入した後、窒素雰囲気下で80に昇温した。次いで、予め調製した過硫酸アンモニウム0.32g及びイオン交換水16.0gの水溶液を一括投入して60分間保持し、シード粒子を形成させた。

上記のシード粒子が形成されたフラスコ内に、残りの単量体混合物(M1)360.0g、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸アンモニウム4.0g及びイオン交換水200.0gをホモジェナイザー(IKA社製「ウルトラタラックスT-25」、2500rpm)で乳化処理して得られた混合物を150分かけて滴下して1時間保持し、第1段目の重合を終了した。

【0094】

次いで、メチルメタクリレート253.0g、i-ブチルメタクリレート128.3g、メタクリル酸9.3g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート9.4g、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸アンモニウム4.0g及びイオン交換水200.0gをホモジェナイザー(IKA社製「ウルトラタラックスT-25」、2500rpm)で乳化処理して得られた第2段目の重合に用いる単量体混合物を150分かけて滴下して1時間保持し、ビニル重合体エマルション(L1)を得た。得られたビニル重合体エマルション(L1)のエマルション粒子径の評価結果を表1に示す。

得られたビニル重合体エマルション(L1)を、大川原化工機(株)製L-8型スプレードライヤーを用い、下記条件で噴霧乾燥処理してビニル重合体粉体(P1)を得た。得られたビニル重合体粉体(P1)のアセトン可溶分、アセトン可溶分のMw、Mn及びイオン性不純物の含有量の評価結果を表2に示す。

【0095】

[噴霧乾燥処理条件]

噴霧方式：回転ディスク式

ディスク回転数：25,000rpm

熱風温度

入口温度：145

出口温度：65

【0096】

10

20

30

【表 1】

表1

ビニル重合体エマルジョン		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12	L13	L14	
初期仕込み	イオン交換水	624.0	624.0	624.0	624.0	624.0	624.0	624.0	624.0	624.0	980.0	624.0	624.0	624.0	624.0	
	乳化剤1	—	—	—	—	—	—	—	—	0.4	7.0	—	1.6	—	—	
シード粒子	MMA	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	700.0	40.0	40.0	40.0	40.0	
	n-BMA	22.67	34.55	34.55	34.55	—	40.0	22.67	22.67	34.55	682.06	34.55	34.55	34.55	27.36	
	n-BA	17.33	5.45	5.45	5.45	—	—	17.33	17.33	5.45	—	5.45	5.45	5.45	10.35	
	(M1)	—	—	—	—	39.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	SLMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17.94	—	—	—	—	
第1段目の重合	AMA	—	—	—	—	0.98	—	—	—	—	—	—	—	—	2.29	
	過硫酸アンモニウム	0.32	0.32	0.32	0.16	0.32	0.08	0.08	0.08	0.32	—	—	0.32	0.32	0.32	
	過硫酸カリウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.40	—	—	—	
	パーオクサド	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.40	—	—	—	—	
	イオン交換水	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	350.0	16.0	16.0	16.0	16.0	
	滴下重合 [g]	360.0	520.0	520.0	520.0	520.0	—	—	—	520.0	—	520.0	520.0	520.0	680.0	
	MMA	204.03	449.15	449.15	449.15	—	—	—	—	449.15	—	449.15	449.15	449.15	465.04	
	n-BMA	155.97	70.85	70.85	70.85	—	—	—	—	70.85	—	70.85	70.85	70.85	175.95	
	n-BA	—	—	—	—	507.28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	AMA	—	—	—	—	12.72	—	—	—	—	—	—	—	—	39.01	
第2段目の重合	乳化剤1	4.0	5.6	5.6	2.8	5.6	—	—	—	5.2	—	5.6	4.8	5.6	7.2	
	乳化剤2	—	—	—	2.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	n-OM	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.12	—	
	VA-057	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	イオン交換水	200.0	280.0	280.0	280.0	280.0	—	—	—	280.0	—	280.0	280.0	280.0	360.0	
	滴下時間 [分]	150	210	210	210	210	—	—	—	210	—	210	210	210	270	
	MMA	253.0	233.9	240.0	233.9	235.2	760.0	720.0	680.0	680.0	233.9	—	233.9	233.9	80.0	
	IBMA	128.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	MAA	9.3	6.1	—	6.1	—	—	40	80	80	6.1	—	6.1	6.1	—	
	HEMA	9.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
エマルジョン粒子径 [nm]	n-BA	—	—	—	—	4.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	n-OM	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.48	—	
	乳化剤1	4.0	2.4	2.4	0.6	2.4	8.0	8.0	8.0	2.4	—	2.4	1.6	2.4	0.8	
	乳化剤2	—	—	—	1.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	VA-057	—	—	—	0.04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	V-65	—	—	—	—	—	0.16	0.16	0.16	—	—	—	—	—	—	
	イオン交換水	200.0	120.0	120.0	120.0	120.0	400.0	400.0	400.0	120.0	—	120.0	120.0	120.0	120.0	
	滴下時間 [分]	150	90	90	90	90	300.0	300.0	300.0	90	—	90	90	90	30	
	体積平均 (Dv)	830	764	606	642	750	596	676	672	672	335	2110	649	181	784	741
	個数平均 (Dn)	727	649	575	574	639	576	660	656	656	302	1330	544	164	655	631
単分散性 (Dv/Dn)	1.14	1.18	1.05	1.12	1.17	1.03	1.02	1.02	1.02	1.11	1.59	1.19	1.10	1.20	1.17	

【0097】

表中の略号は以下の化合物を示す。

- 乳化剤1 : ジ - 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸アンモニウム
- 乳化剤2 : ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル
- MMA : メチルメタクリレート
- n - BMA : n - ブチルメタクリレート
- n - BA : n - ブチルアクリレート

A M A : アリルメタクリレート  
I B M A : i - ブチルメタクリレート  
M A A : メタクリル酸  
H E M A : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート  
S L M A : アルキルメタクリレート  
n - O M : n - オクチルメルカプタン  
V A - 0 5 7 : 2 , 2 ' - アゾビス[N - ( 2 カルボキシエチル ) - 2 - メチルプロ  
ピオンアミジン]ヒドレート  
V - 6 5 : 2 , 2 ' - アゾビス( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル )  
パーオクタO : 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサ  
ノエート  
【 0 0 9 8 】

【表 2】

	実施例										比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5
ビニル重合体粉体	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
ビニル重合体エマルジョン	L1	L2	L3	L4	L5 (1/1)	L6	L7	L8	L9	L2/L12 (1/1)	L10	L11	L12	L13	L14	-
アセトン可溶分 [%]	>98	>98	>98	>98	48	>98	>98	>98	>98	>98	>98	>98	>98	>98	<5	<5
アセトン可溶分の 分子量 (万)	112.1	75.7	56.3	110.7	75.3	114.5	128.1	141.6	63.1	69.6	108.8	55.2	63.5	8.2	測定 不能	98.4
Mn	25.9	22.8	17.0	43.3	20.2	33.1	58.1	62.4	18.9	19.1	25.6	14.4	15.4	4.1		8.46
イオン性 不純物含有量 [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	83.5	<1	<1	<1	341
アルカリ 金属イオン 硫酸イオン	73	81	70	19	78	53	55	56	74	77	60	80	73	75	75	18
体積平均(Dv)	830	764	606	642	759	596	676	672	335	385 (複分散)	2110	649	181	784	741	-
エマルジョン 粒子径 [nm]	727	649	575	574	651	576	660	656	302	154	1330	544	164	655	631	-
単分散性(Dv/Dn)	1.14	1.18	1.05	1.12	1.17	1.03	1.02	1.02	1.11	2.50	1.59	1.19	1.10	1.20	1.17	-
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	B	A	A	A	A	A

表2

【 0 0 9 9 】

[ 実施例 2 ~ 1 0 、 比較例 1 ~ 4 ] ビニル重合体エマルジョン ( L 2 ) ~ ( L 9 ) 、 ( L 1 1 ) ~ ( L 1 4 ) 、 及びビニル重合体粉体 ( P 2 ) ~ ( P 1 0 ) 、 ( P 1 2 ) ~ ( P 1 5 ) の製造

10

20

30

40

50

実施例 2 ~ 10、及び比較例 1 ~ 4 は、表 1 に示す原料組成及び重合条件とする以外は、実施例 1 と同様にしてビニル重合体エマルジョン (L 2) ~ (L 9)、(L 11) ~ (L 14) を得た。得られた重合体エマルジョンの粒子径の評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 0 】

[ 実施例 1 1 ] ビニル重合体エマルジョン (L 10) 及びビニル重合体粉体 (P 11) の製造

マックスブレンド攪拌機、還流冷却管、温度制御装置、滴下ポンプ及び窒素導入管を備えた 2 リットルのセパラブルフラスコにイオン交換水 980.0 g を投入し、120 rpm で攪拌しながら窒素ガスのバブリングを 30 分間行なった後、窒素雰囲気下で 80 に昇温した。

次いで、メチルメタクリレート 682.06 g、アルキルメタクリレート (S L M A) 17.94 g、ジ - 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸アンモニウム 7.0 g、「パーオクタ O」1.40 g、イオン交換水 350.0 g を、ホモジェナイザー (I K A 社製「ウルトラタラックス T - 25」、25000 rpm) で乳化処理して得られた混合物を、反応容器に一括投入して 300 分間保持し、ビニル重合体エマルジョン (L 10) を得た。得られたビニル重合体エマルジョン (L 10) の粒子径の評価結果を表 1 に示す。

得られたビニル重合体エマルジョン (L 10) は、実施例 1 と同様に噴霧乾燥処理して、ビニル重合体粉体 (P 11) を得た。

【 0 1 0 1 】

ビニル重合体粉体 (P 2) ~ (P 4)、(P 6) ~ (P 9)、(P 12) ~ (P 15) の製造では、それぞれビニル重合体エマルジョン (L 2) ~ (L 4)、(L 6) ~ (L 9)、(L 11) ~ (L 14) を使用した。

ビニル重合体粉体 (P 5) の製造では、ビニル重合体エマルジョン (L 2) 50% 及びビニル重合体エマルジョン (L 5) 50% の混合エマルジョンを使用し、ビニル重合体粉体 (P 10) の製造では、ビニル重合体エマルジョン (L 2) 50% 及びビニル重合体エマルジョン (L 12) 50% の混合エマルジョンを使用した。それ以外は、実施例 1 と同様にしてビニル重合体粉体を製造した。

得られたビニル重合体粉体 (P 2) ~ (P 15) のアセトン可溶分、アセトン可溶分の Mw、Mn 及びイオン性不純物の含有量の評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 2 】

[ 比較例 5 ] ビニル重合体粉体 (P 16)

ビニル重合体粉体 (P 16) として、F 351 (ガンツ化成 (株) 製) を用いた。アセトン可溶分、アセトン可溶分の Mw、Mn 及びイオン性不純物の含有量の評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 3 】

[ 実施例 1 2 ]

表 3 に示す、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、「エピコート 828」(商品名)) 100 部、及びビニル重合体粉体 (P 1) 10 部を計量し、遊星運動式真空ミキサー ((株) シンキー製、「泡取り練太郎」ARV - 200 (商品名)) を使用して、2,000 Pa の減圧下で自転回転数 1,000 rpm 及び公転回転数 2,000 rpm で 2 分混練・脱泡を行ない、混練物を得た。得られた混練物を 3 本ロールミル (E X A K T 社製、「M - 80E」) を使用し、ロール回転数 200 rpm、ロール間隔 20 μm · 10 μm で 1 パス、10 μm · 5 μm で 1 パス、5 μm · 5 μm で 1 パス処理した。

その後、表 3 に示す、硬化剤 (新日本理化 (株) 製、酸無水物系硬化剤「リカシッド M H - 700」(商品名)) 85 部、及び硬化促進剤 (四国化成工業 (株) 製、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール) 1 部を加え、再び遊星運動式真空ミキサー ((株) シンキー製、「泡取り練太郎」ARV - 200 (商品名)) を使用して、2,000 Pa の減圧下で自転回転数 1,000 rpm 及び公転回転数 2,000 rpm で 1 分混練・脱泡を行ない、エポキシ樹脂組成物 (C 1) を得た。

10

20

30

40

50

得られたエポキシ樹脂組成物(C1)について初期粘度、分散性、ゲル化温度、弾性率、貯蔵安定性の評価を実施した。評価結果を表3に示す。

【0104】

遊星運動式真空ミキサー((株)シンキー製、「泡取り練太郎」ARV-200(商品名))を使用して、2,000Paの減圧下で自転回転数1,000rpm及び公転回転数2,000rpmで2分混練・脱泡した後、3本ロールミル(EXAKT社製、「M-80E」)を使用し、ロール回転数200rpm、ロール間隔20 $\mu$ m・10 $\mu$ mで1パス、10 $\mu$ m・5 $\mu$ mで1パス、5 $\mu$ m・5 $\mu$ mで1パス処理する一連の操作を「一次混練」という。

その後、再び遊星運動式真空ミキサー((株)シンキー製、「泡取り練太郎」ARV-200(商品名))を使用して、2,000Paの減圧下で自転回転数1,000rpm及び公転回転数2,000rpmで1分混練・脱泡する操作を「二次混練」という。

【0105】

[硬化物の作製]

長さ300mm×幅300mm×厚さ5mmの強化ガラス板2枚の、それぞれの強化ガラス板の片面にPETフィルム(東洋紡(株)製、商品名:TN200)を貼り、PETフィルム面が向き合うように並べ、強化ガラス板の間に厚み3mmのテフロン(登録商標)製のスペーサーを挟んで型を作製した。この型の中にエポキシ樹脂組成物(C1)を流し込んでクランプで固定し、80℃で2時間予備硬化を行なった後、120℃で6時間硬化を行ない、型から取り出して厚さ3mmの硬化物を作製した。得られた硬化物は180℃で6時間かけてアニール処理を施し、25℃で24時間以上調温した。

得られた硬化物から長さ30mm×幅30mm×厚さ3mmの試験片を切り出し、比誘電率の評価を実施した。評価結果を表3に示す。

【0106】

10

20

【表 3】

エポキシ樹脂組成物	実施例																比較例					
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	6	7	8	9	10	11					
エポキシ樹脂組成物	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17					
BisA	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100					
酸無水物A	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85					
硬化促進剤	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1					
	P2	P2	P2	P2	P2	P2	P2	P2	P2	P2	P2	P2	P2	P2	P2	P2	P2					
	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P3					
	P4	P4	P4	P4	P4	P4	P4	P4	P4	P4	P4	P4	P4	P4	P4	P4	P4					
	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P5					
	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6					
	P7	P7	P7	P7	P7	P7	P7	P7	P7	P7	P7	P7	P7	P7	P7	P7	P7					
	P8	P8	P8	P8	P8	P8	P8	P8	P8	P8	P8	P8	P8	P8	P8	P8	P8					
	P9	P9	P9	P9	P9	P9	P9	P9	P9	P9	P9	P9	P9	P9	P9	P9	P9					
	P10	P10	P10	P10	P10	P10	P10	P10	P10	P10	P10	P10	P10	P10	P10	P10	P10					
	P11	P11	P11	P11	P11	P11	P11	P11	P11	P11	P11	P11	P11	P11	P11	P11	P11					
	P12	P12	P12	P12	P12	P12	P12	P12	P12	P12	P12	P12	P12	P12	P12	P12	P12					
	P13	P13	P13	P13	P13	P13	P13	P13	P13	P13	P13	P13	P13	P13	P13	P13	P13					
	P14	P14	P14	P14	P14	P14	P14	P14	P14	P14	P14	P14	P14	P14	P14	P14	P14					
	P15	P15	P15	P15	P15	P15	P15	P15	P15	P15	P15	P15	P15	P15	P15	P15	P15					
	P16	P16	P16	P16	P16	P16	P16	P16	P16	P16	P16	P16	P16	P16	P16	P16	P16					
配合〔部〕																						
初期粘度 [mPa·s]	3400	3300	3000	3350	3300	3270	3200	3800	3700	3550	2800	3340	4400	2550	2580	3200	2200					
分散性 [μm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7	18	3	<1	28	<1	<1	20	-					
ゲル化温度 [°C]	76	84	80	84	83	82	90	112	80	76	84	85	76	82	76	98	ケル化せず					
硬化温度 [°C]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	115					
[ケル化温度-20]°C弾性率G <sub>A</sub> [Pa]	7.07E-03	6.12E-03	7.20E-03	5.28E-03	2.60E-04	3.80E-03	2.41E-02	1.23E-03	8.30E-02	8.40E-02	6.80E-03	2.93E-05	1.40E-01	1.20E-04	-	7.20E-03	-					
[ケル化温度+20]°C到達弾性率G <sub>B</sub> [Pa]	8.13E+00	6.81E+00	6.32E+00	6.93E+00	6.98E-02	4.94E+00	5.08E+01	-	6.79E+00	6.81E+00	1.19E+00	1.57E-02	6.54E+00	3.80E-04	-	2.90E-02	-					
G <sub>A</sub> /G <sub>B</sub>	+1150	+1110	+880	+1310	+270	+1300	+2110	-	+81	+81	+175	+540	+47	+3.2	ケル化せず	+4.0	ケル化せず					
貯蔵安定性	+91	+33	+52	+30	+240	+240	+87	+47	+230	+230	+170	+100	+250	+30	+30	+1	+1					
R <sub>A</sub> /R <sub>B</sub>	91	33	52	30	240	240	87	47	230	230	170	100	250	30	30	1	-					
硬化用フィルム	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET					
硬化条件	80×2	80×2	80×2	80×2	80×2	80×2	80×2	80×2	80×2	80×2	80×2	80×2	80×2	80×2	80×2	80×2	80×2					
予備硬化 [°C]×[h]	120×6	120×6	120×6	120×6	120×6	120×6	120×6	120×6	120×6	120×6	120×6	120×6	120×6	120×6	120×6	120×6	120×6					
硬化 [°C]×[h]	3.05	3.04	3.03	3.02	3.05	3.02	3.03	3.03	3.05	3.05	3.03	3.14	3.06	3.03	3.04	3.32	3.02					
比誘電率	+0.99	+0.66	+0.33	0	+0.99	0	+0.33	+0.33	+0.99	+0.99	+0.33	+3.97	+1.32	+0.33	+0.66	+9.93	-					
評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	B	A	A	D	-					

表3

【0107】

【実施例13～22、比較例6～11】

エポキシ樹脂組成物(C1)の代わりに、表3に示すエポキシ樹脂組成物(C2)～(C17)を使用した。それ以外は、実施例12と同様にしてエポキシ樹脂組成物(C2)～(C17)の評価を実施した。

また、エポキシ樹脂組成物(C1)の代わりにエポキシ樹脂組成物(C2)～(C17)

10

20

30

40

50

)を使用したこと以外は、実施例12と同様にして硬化物を作製し、評価を実施した。評価結果を表3に示す。

【0108】

[実施例23]

表4に示す、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、「エピコート828」(商品名))100部、及びビニル重合体粉体(P2)10部を用いて一次混練後、硬化促進剤(四国化成工業(株)製、2-エチル-4-メチルイミダゾール)2部を加えて二次混練した。それ以外は、実施例12と同様にしてエポキシ樹脂組成物(C18)を得た。実施例12と同様にして評価を実施した。評価結果を表4に示す。

【0109】

次いで、PETフィルムの代わりにポリイミドフィルム(宇部興産(株)製、商品名:ユープレックス12.5SN)を使用し、硬化条件を175で5時間にする以外は、実施例12と同様にして硬化物を作製した。

得られた硬化物を用い、実施例12と同様にして比誘電率の評価を実施した。評価結果を表4に示す。

【0110】

[比較例12]

表4に示すように、実施例23からビニル重合体粉体(P2)を除いたエポキシ樹脂組成物(C19)を使用した。それ以外は、実施例23と同様にして評価を実施した。また、実施例23と同様にして硬化物を作製した。評価結果を表4に示す。

【0111】

【表4】

表4

エポキシ樹脂組成物			実施例23	比較例12	
			C18	C19	
配合 [部]	エポキシ樹脂	BisA	100	100	
	硬化促進剤		2	2	
	ビニル重合体粉体	P2	10	-	
エポキシ樹脂組成物	初期粘度	[mPa·s]	32000	22000	
	分散性	[μm]	<1 A	-	
	ゲル化温度	[°C]	95 A	ゲル化せず D	
	硬化温度	[°C]	-	113	
	[ゲル化温度-20]°C 弾性率G' <sub>A</sub>	[Pa]	2.00E-04	-	
	[ゲル化温度+20]°C 到達弾性率G' <sub>B</sub>	[Pa]	5.17E-01	-	
	G' <sub>B</sub> /G' <sub>A</sub>	弾性率比	+2590 A	ゲル化せず D	
評価	貯蔵安定性	増粘率[%]	+130	+76	
		R <sub>A</sub> /R <sub>B</sub>	1.71 A		
硬化物	硬化条件	硬化用フィルム	ポリイミド	ポリイミド	
		予備硬化	[°C]×[h]	-	-
		硬化	[°C]×[h]	175×5	175×5
評価	比誘電率	[-]	3.17	3.14	
		[%]	+0.96 A		

【0112】

[実施例24]

表5に示す、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、「

10

20

30

40

50

エポコート 828」(商品名) 100部、及びビニル重合体粉体(P2) 10部を用いて一次混練後、硬化剤(日本化薬(株)製、酸無水物系硬化剤「カヤハードMCD」(商品名) 49部、及び硬化促進剤(四国化成工業(株)製、2-エチル-4-メチルイミダゾール) 1.25部を加えて二次混練した。それ以外は、実施例12と同様にしてエポキシ樹脂組成物(C20)を得た。実施例12と同様にして評価を実施した。評価結果を表5に示す。

【0113】

次いで、エポキシ樹脂組成物(C20)を使用して、実施例12と同様にして硬化物を作製した。

得られた硬化物を用い、実施例12と同様にして比誘電率の評価を実施した。評価結果を表5に示す。

【0114】

[比較例13]

表5に示すように、実施例24からビニル重合体粉体(P2)を除いたエポキシ樹脂組成物(C21)を使用した。それ以外は、実施例24と同様にして評価を実施した。また、実施例24と同様にして硬化物を作製した。評価結果を表5に示す。

【0115】

【表5】

表5

エポキシ樹脂組成物			実施例24	比較例13	
			C20	C21	
配合 [部]	エポキシ樹脂	BisA	100	100	
	硬化剤	酸無水物B	49	49	
	硬化促進剤		1.25	1.25	
	ビニル重合体粉体	P2	10	-	
エポキシ樹脂組成物 評価	初期粘度	[mPa·s]	13400	12900	
	分散性	[ $\mu$ m]	<1 A	-	
	ゲル化温度	[°C]	90 A	ゲル化せず D	
	硬化温度	[°C]	-	128	
	[ゲル化温度-20]°C 弾性率G' <sub>A</sub>	[Pa]	3.20E-04	-	
	[ゲル化温度+20]°C 到達弾性率G' <sub>B</sub>	[Pa]	4.17E-02	-	
	G' <sub>B</sub> /G' <sub>A</sub>	弾性率比	+130 B	ゲル化せず D	
	貯蔵安定性	増粘率[%]	+64	+15	
R <sub>A</sub> /R <sub>B</sub>		4.27 A			
硬化物	硬化条件	硬化用フィルム	PET	PET	
		予備硬化	[°C]×[h]	80×2	80×2
		硬化	[°C]×[h]	120×6	120×6
評価	比誘電率	[—]	3.21	3.18	
		[%]	+0.94 A		

【0116】

[実施例25]

表6に示す、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、「エポコート828」(商品名) 100部、及びビニル重合体粉体(P2) 10部を用いて一次混練後、硬化剤(ジャパンエポキシレジン(株)製、アミン系硬化剤「JERキュアW」(商品名) 25部を加えて二次混練した。それ以外は、実施例12と同様にして

エポキシ樹脂組成物（C22）を得た。実施例12と同様にして評価を実施した。評価結果を表6に示す。

【0117】

次いで、100 で2時間予備硬化を行なった後、175 で4時間硬化を行なうこと以外は、実施例23と同様にして硬化物を作製した。

得られた硬化物を用い、実施例12と同様にして比誘電率の評価を実施した。評価結果を表6に示す。

【0118】

[比較例14]

表6に示すように、実施例25からビニル重合体粉体（P2）を除いたエポキシ樹脂組成物（C23）を使用した。それ以外は、実施例25と同様にして評価を実施した。また、実施例25と同様にして硬化物を作製した。評価結果を表6に示す。

【0119】

【表6】

表6

エポキシ樹脂組成物			実施例25	比較例14
			C22	C23
配合 [部]	エポキシ樹脂	BisA	100	100
	硬化剤	アミン系	25	25
	ビニル重合体粉体	P2	10	-
エポキシ樹脂組成物	初期粘度	[mPa·s]	10500	10000
	分散性	[μm]	<1 A	-
	ゲル化温度	[°C]	86 A	ゲル化せず D
	硬化温度	[°C]	-	192
	[ゲル化温度-20]°C 弾性率G' <sub>A</sub>	[Pa]	8.90E-04	-
	[ゲル化温度+20]°C 到達弾性率G' <sub>B</sub>	[Pa]	7.68E-02	-
	G' <sub>B</sub> /G' <sub>A</sub>	弾性率比	+90 C	ゲル化せず D
貯蔵安定性	増粘率[%]	+76	+41	
	R <sub>A</sub> /R <sub>B</sub>	1.85 A	△	
硬化物	硬化条件	硬化用フィルム	ポリイミド	ポリイミド
		予備硬化 [°C]×[h]	100×2	100×2
		硬化 [°C]×[h]	175×4	175×4
評価	比誘電率	[-]	3.43	3.40
		[%]	+0.88 A	△

【0120】

[実施例26]

表7に示す、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、「RE303S-L」（商品名））100部、及びビニル重合体粉体（P2）10部を用いて一次混練後、硬化剤（新日本理化（株）製、酸無水物系硬化剤「リカシッドMH-700」（商品名））94部、及び硬化促進剤（四国化成工業（株）製、2-エチル-4-メチルイミダゾール）1.1部を加えて二次混練した。それ以外は、実施例12と同様にしてエポキシ樹脂組成物（C24）を得た。実施例12と同様にして評価を実施した。評価結果を表7に示す。

【0121】

10

20

30

40

50

次いで、エポキシ樹脂組成物（C24）を使用して、実施例12と同様にして硬化物を作製した。

得られた硬化物を用い、実施例12と同様にして比誘電率の評価を実施した。評価結果を表7に示す。

【0122】

[比較例15]

表7に示すように、実施例26からビニル重合体粉体（P2）を除いたエポキシ樹脂組成物（C25）を使用した。それ以外は、実施例26と同様にして評価を実施した。また、実施例26と同様にして硬化物を作製した。評価結果を表7に示す。

【0123】

【表7】

表7

エポキシ樹脂組成物			実施例26	比較例15	
			C24	C25	
配合 [部]	エポキシ樹脂	BisF	100	100	
	硬化剤	酸無水物A	94	94	
	硬化促進剤		1.1	1.1	
	ビニル重合体粉体	P2	10	-	
エポキシ樹脂組成物 評価	初期粘度	[mPa·s]	1000	990	
	分散性	[ $\mu$ m]	<1 A	-	
	ゲル化温度	[°C]	80 A	ゲル化せず D	
	硬化温度	[°C]	-	100	
	[ゲル化温度-20]°C 弾性率G' <sub>A</sub>	[Pa]	8.30E-06	-	
	[ゲル化温度+20]°C 到達弾性率G' <sub>B</sub>	[Pa]	4.70E-03	-	
	G' <sub>B</sub> /G' <sub>A</sub>	弾性率比	+570 B	ゲル化せず D	
	貯蔵安定性	増粘率[%]	+110	+1	
R <sub>A</sub> /R <sub>B</sub>		110 C			
硬化物	硬化条件	硬化用フィルム	PET	PET	
		予備硬化	[°C]×[h]	80×2	80×2
		硬化	[°C]×[h]	120×6	120×6
評価	比誘電率	[-]	3.11	3.08	
		[%]	+0.97 A		

【0124】

[実施例27]

表8に示す、ビフェニル型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、「NC3000」（商品名））100部、硬化剤（新日本理化（株）製、酸無水物系硬化剤「リカシッドMH-700」（商品名））57部、及びビニル重合体粉体（P2）10部を用いて一次混練後、硬化促進剤（四国化成工業（株）製、2-エチル-4-メチルイミダゾール）0.68部を加えて二次混練した。それ以外は、実施例12と同様にしてエポキシ樹脂組成物（C26）を得た。実施例12と同様にして評価を実施した。評価結果を表8に示す。

【0125】

次いで、エポキシ樹脂組成物（C26）を使用して、実施例12と同様にして硬化物を作製した。

得られた硬化物を用い、実施例12と同様にして比誘電率の評価を実施した。評価結果を表8に示す。

【 0 1 2 6 】

[ 比較例 1 6 ]

表 8 に示すように、実施例 2 7 からビニル重合体粉体 ( P 2 ) を除いたエポキシ樹脂組成物 ( C 2 7 ) を使用した。それ以外は、実施例 2 7 と同様にして評価を実施した。また、実施例 2 7 と同様にして硬化物を作製した。評価結果を表 8 に示す。

【 0 1 2 7 】

【 表 8 】

表 8

エポキシ樹脂組成物			実施例 27	比較例 16	
			C26	C27	
配合 [部]	エポキシ樹脂	ビフェニル型	100	100	
	硬化剤	酸無水物 A	57	57	
	硬化促進剤		0.68	0.68	
	ビニル重合体粉体	P2	10	-	
エポキシ樹脂組成物 評価	初期粘度	[mPa·s]	28000	40000	
	分散性	[ $\mu\text{m}$ ]	<1 A	-	
	ゲル化温度	[ $^{\circ}\text{C}$ ]	97 A	ゲル化せず D	
	硬化温度	[ $^{\circ}\text{C}$ ]	-	115	
	[ゲル化温度-20] $^{\circ}\text{C}$ 弾性率 $G'_A$	[Pa]	9.60E-04	-	
	[ゲル化温度+20] $^{\circ}\text{C}$ 到達弾性率 $G'_B$	[Pa]	1.74E-02	-	
	$G'_B/G'_A$	弾性率比	+20 C	ゲル化せず D	
	貯蔵安定性	増粘率 [%]	+650	+28	
$R_A/R_B$		23.2 B			
硬化物	硬化条件	硬化用フィルム	PET	PET	
		予備硬化	[ $^{\circ}\text{C}$ ] $\times$ [h]	80 $\times$ 2	80 $\times$ 2
		硬化	[ $^{\circ}\text{C}$ ] $\times$ [h]	120 $\times$ 6	120 $\times$ 6
評価	比誘電率	[-]	3.03	3.00	
		[%]	+1.00 A		

10

20

30

【 0 1 2 8 】

[ 実施例 2 8 ]

表 9 に示す、ナフタレン型エポキシ樹脂 ( 大日本インキ化学 ( 株 ) 製、 「 H P 4 0 3 2 」 ( 商品名 ) ) 1 0 0 部、硬化剤 ( 新日本理化 ( 株 ) 製、酸無水物系硬化剤 「 リカシッド M H - 7 0 0 」 ( 商品名 ) ) 1 0 5 部、及びビニル重合体粉体 ( P 2 ) 1 0 部を用いて一次混練後、硬化促進剤 ( 四国化成工業 ( 株 ) 製、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール ) 1 . 5 5 部を加えて二次混練した。それ以外は、実施例 1 2 と同様にしてエポキシ樹脂組成物 ( C 2 8 ) を得た。実施例 1 2 と同様にして評価を実施した。評価結果を表 9 に示す。

40

【 0 1 2 9 】

次いで、エポキシ樹脂組成物 ( C 2 8 ) を使用して、実施例 1 2 と同様にして硬化物を作製した。

得られた硬化物を用い、実施例 1 2 と同様にして比誘電率の評価を実施した。評価結果を表 9 に示す。

【 0 1 3 0 】

[ 比較例 1 7 ]

表 9 に示すように、実施例 2 8 からビニル重合体粉体 ( P 2 ) を除いたエポキシ樹脂組

50

成物（C29）を使用した。それ以外は、実施例28と同様にして評価を実施した。また、実施例28と同様にして硬化物を作製した。評価結果を表9に示す。

【0131】

【表9】

表9

エポキシ樹脂組成物			実施例28	比較例17
			C28	C29
配合 [部]	エポキシ樹脂	ナフタレン型	100	100
	硬化剤	酸無水物A	105	105
	硬化促進剤		1.55	1.55
	ビニル重合体粉体	P2	10	-
エポキシ樹脂組成物	初期粘度	[mPa·s]	17600	3700
	分散性	[ $\mu$ m]	<1 A	-
	ゲル化温度	[ $^{\circ}$ C]	80 A	ゲル化せず D
	硬化温度	[ $^{\circ}$ C]	-	127
	[ゲル化温度-20] $^{\circ}$ C 弾性率G' <sub>A</sub>	[Pa]	1.50E-03	-
	[ゲル化温度+20] $^{\circ}$ C 到達弾性率G' <sub>B</sub>	[Pa]	1.11E-01	-
	G' <sub>B</sub> /G' <sub>A</sub>	弾性率比	+70 C	ゲル化せず D
評価	貯蔵安定性	増粘率[%]	測定不可	+1
		R <sub>A</sub> /R <sub>B</sub>	E	
硬化物	硬化条件	硬化用フィルム	PET	PET
		予備硬化 [ $^{\circ}$ C]×[h]	80×2	80×2
		硬化 [ $^{\circ}$ C]×[h]	120×6	120×6
評価	比誘電率	[-]	3.23	3.20
		[%]	+0.94 A	

10

20

30

【0132】

結果から明らかなように、ビニル重合体粉体（P1、P5、P15）のアセトン可溶分は、98%超、48%、5%未満である。

これらのビニル重合体粉体を配合したエポキシ樹脂組成物（C1、C5、C15）のゲル化温度は、76、83、ゲル化せず、であり、ゲル化温度はアセトン可溶分の減量に伴って順を追って低くなり、アセトン可溶分が5%未満では、ゲル化しないことがわかる。また、粘度変化を指標にした、エポキシ樹脂組成物（C1、C5、C15）のゲル化性能（G'<sub>B</sub>/G'<sub>A</sub>）は+1150、+270、ゲル化せず、である。このことから、ビニル重合体粉体中のアセトン可溶分の含有量が、ゲル化温度やゲル化性能に対して支配的であることがわかる。

40

【0133】

また、ビニル重合体粉体（P2、P14）は、重合体の組成が同じであり、アセトン可溶分が98%を超えるが、アセトン可溶分のMwは、75.7万と8.2万であり、大きく異なる。

これらのビニル重合体粉体を配合したエポキシ樹脂組成物（C2、C14）の到達弾性率（G'<sub>B</sub>）は、6.81と3.80×10<sup>-4</sup>であり、分子量に応じて低くなっている。このことから、ビニル重合体粉体のアセトン可溶分の分子量がゲル化の程度に対して支配的であることがわかる。

【0134】

ビニル重合体粉体（P2、P12）は、重合体の組成が同じであるが、アルカリ金属イ

50

オンの含有量は、1 ppm未満と83.5 ppmであり、大きく異なる。

これらのビニル重合体粉体を配合したエポキシ樹脂組成物(C2、C12)の硬化物の比誘電率は、3.04と3.14であり、アルカリ金属イオンの含有量に応じて高くなっている。

また、ビニル重合体粉体(P16)のアルカリ金属イオンの含有量は341 ppmであり、ビニル重合体粉体(P16)を配合したエポキシ樹脂組成物(C16)の硬化物の比誘電率は3.32と高く、電気的特性が大きく低下していることから、電子材料分野には適さない。

#### 【0135】

ビニル重合体粉体(P3)は、ビニル重合体粉体(P2)の第2段目の重合に用いる単量の体組成を変更し、溶解度パラメーターを下げたものである。

これらのビニル重合体粉体を配合したエポキシ樹脂組成物(C2、C3)のゲル化温度は84と80であり、溶解度パラメーターの低いものほど溶解速度が速くなっている。これより、ビニル重合体粉体の溶解度パラメーターは、ゲル化挙動に影響を与えることがわかる。

ビニル重合体粉体の溶解度パラメーターは、公知の方法により求めることができる。例えば、Fedorsの式やHansenの式を用いて求めることができる。

#### 【0136】

ビニル重合体エマルジョン(L2、L9、L12)は、重合体の組成が同じであるが、体積平均一次粒子径は、764 nm、335 nm、181 nmである。

これらから得られるビニル重合体粉体(P2、P9、P13)を配合したエポキシ樹脂組成物(C2、C9、C13)の、粒ゲージによる分散性の評価は、1 μm未満、7 μm、28 μmである。ビニル重合体の一次粒子径が小さくなることにより、ビニル重合体粉体の一次粒子への分散性が低下しており、ビニル重合体の一次粒子径が大きいほど一次粒子への分散が良好であることがわかる。

#### 【0137】

また、ビニル重合体粉体(P2、P9、P13)を配合したエポキシ樹脂組成物(C2、C9、C13)の初期粘度は、順に3300、3700、4400と高くなり、貯蔵安定性は+33、+230、+250と大きくなる。それに伴い、ゲル化性能( $G'_B / G'_A$ )は+1110、+81、+47と順を追って低くなっている。

これより、一次粒子径は、分散性だけでなく、初期粘度、貯蔵安定性、及びゲル化性能に影響を与えることがわかる。

#### 【0138】

ビニル重合体粉体(P6)～(P8)は、他の実施例と異なり、2段階の重合によって得られる粒子ではなく、1段階のみの重合によって得られる均一構造のビニル重合体である。

ビニル重合体粉体(P6)～(P8)を配合したエポキシ樹脂組成物(C6)～(C8)は、ゲル化温度が82、90、112となる。このことから、均一構造のビニル重合体においても、溶解度パラメーターが低いものほど、溶解速度が速いことがわかる。つまり、溶解度パラメーターを調整することで(メタクリル酸の導入量を調整することで)、ゲル化温度を変えられ、用途に応じてゲル化温度を選択することが可能となる。

エポキシ樹脂組成物(C8)は、ゲル化温度が112と高いため、「ゲル化温度+20(132)」では、エポキシ樹脂組成物の硬化が開始し、到達弾性率 $G'_B$ は測定できていない。

#### 【0139】

ビニル重合体粉体(P4)は、ビニル重合体粉体(P2)から硫酸イオンの量を低減させたものである。

ビニル重合体粉体(P4)を配合したエポキシ樹脂組成物(C4)の比誘電率は3.02で、ビニル重合体粉体(P2)を配合したエポキシ樹脂組成物(C2)の比誘電率3.04より低く、ビニル重合体粉体を配合していないエポキシ樹脂組成物(C17)と同等

10

20

30

40

50

であることがわかる。

これより、ビニル重合体粉体がアルカリ金属イオンを含まず、硫酸イオンをできるだけ低減することで、ビニル重合体粉体を配合したエポキシ樹脂の硬化物の電気的特性を良好にし、電子材料分野に好適となることがわかる。

#### 【0140】

ビニル重合体粉体(P10)はビニル重合体エマルション(L2及びL12)を50%ずつ混合し、噴霧乾燥して得られたものであり、粒子径分布が2.50と広く、双峰性を持つ。このビニル重合体粉体(P10)を配合したエポキシ樹脂組成物(C10)の、粒ゲージによる分散性の評価は、18 $\mu$ mである。

このように、粒子径分布が広い場合、小粒子径のビニル重合体に由来する凝集粉体が分散しきれずブツとなるため、ファインピッチ化への対応には不相当である。

また、ビニル重合体粉体(P2、P10、P12)の粒子径分布は1.18、2.50、1.19であり、これらを配合したエポキシ樹脂組成物(C2、C10、C12)のゲル化性能( $G'_B / G'_A$ )は+1110、+81、+540である。これより、粒子径分布が広がると、ゲル化性能を低下させることがわかる。

#### 【0141】

ビニル重合体粉体(P11)は微細懸濁重合法で得たものであり、粒子径が2 $\mu$ m以上である。このビニル重合体粉体(P11)を配合したエポキシ樹脂組成物(C11)の、粒ゲージによる分散性の評価は、3 $\mu$ mである。この場合、ビニル重合体粉体(P11)は一次粒子にまで分散しているが、近年のファインピッチ化では、ブツとみなされる可能性がある。

#### 【0142】

結果から明らかのように、ビニル重合体粉体(P2)を配合したエポキシ樹脂組成物(C18、C20、C22、C24、C26、C28)は、種々のエポキシ樹脂/硬化剤/硬化促進剤を用いた配合においても、ビニル重合体粉体(P2)の分散性が良好であり、ゲル化性能が発現した。

本発明は、特願2009-024751及び特願2009-193366を基礎とする優先権主張出願に係り、これらの基礎出願に含まれる総ての事項をその内容として含むものである。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0143】

本発明のビニル重合体粉体は、硬化性樹脂、特にエポキシ樹脂との相互分散性に優れ、所定の温度で短時間の加熱によって速やかに硬化性樹脂組成物をゲル状態とし、イオン濃度が低く、優れた電気特性を発現させるための電子部品のプレゲル剤に利用することができる。一次実装用アンダーフィル材、二次実装用アンダーフィル材、ワイヤーボンドにおけるグラブトップ材等の液状封止材、基板上の各種チップ類を一括で封止する封止用シート、プレディスプレイ型のアンダーフィル材、ウエハーレベルで一括封止する封止シート、3層銅張積層板用の接着層、ダイボンドフィルム、ダイアタッチフィルム、層間絶縁フィルム、カバーレイフィルム等の接着層、ダイボンドペースト、層間絶縁ペースト、導電ペースト、異方導電ペースト等の接着性ペースト、発光ダイオードの封止材、光学接着剤、液晶、有機EL等の各種フラットパネルディスプレイのシーリング材等の各種用途に使用することができる。

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
<i>C 0 8 L 63/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 L 57/00	
<i>C 0 8 L 101/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 L 63/00	A
		C 0 8 L 101/00	

(56) 参考文献 米国特許第 5 4 4 1 9 9 4 ( U S , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 F	2 6 5 / 0 6
C 0 8 F	2 / 2 4
C 0 8 F	4 / 0 0
C 0 8 J	3 / 1 2
C 0 8 L	5 7 / 0 0
C 0 8 L	6 3 / 0 0
C 0 8 L	1 0 1 / 0 0