(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
2025年1月30日(30.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/023151 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) *C08G 65/38* (2006.01)
C08F 246/00 (2006.01) *C08L 51/08* (2006.01)
C08F 283/08 (2006.01) *C08L 71/12* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/025827

(22) 国際出願日： 2024年7月18日(18.07.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-119081 2023年7月21日(21.07.2023) JP

(71) 出願人: 積水化成品工業株式会社(**SEKISUI KASEI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満二丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 向井 健(**MUKAI Ken**); 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満二丁目４番４号 積水化成品工業株式会社内 Osaka (JP). 田中 浩平(**TANAKA Kohei**); 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満二丁目４番４号 積水化成品工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所(**SEIRAN IP FIRM**); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目３番２５号 梅田プラザビル別館８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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2025/023151 A1

(54) **Title:** RESIN PARTICLES AND RESIN COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR MEMBERS

(54) 発明の名称： 樹脂粒子および半導体部材用樹脂組成物

(57) **Abstract:** The present invention provides resin particles with which it is possible to achieve preferred dielectric loss tangent, high heat resistance and excellent flexibility. The present invention also provides a resin composition for semiconductor members, the resin composition containing the resin particles. Resin particles according to an embodiment of the present invention contain a polymer P that has a specific ether structure, and have a recovery ratio of 4.6% or more as calculated by a loading-unloading test that is performed under the conditions of a temperature of 20 ° C, a relative humidity of 65%, a loading rate of 0.732 mN/second, a maximum load of 9.81 mN, and a minimum load of 1.96 mN.

(57) 要約：誘電正接化が発現でき、高い耐熱性を発現でき、優れた柔軟性を発現できる、樹脂粒子を提供する。また、そのような樹脂粒子を含む、半導体部材用樹脂組成物を提供する。 本発明の実施形態による樹脂粒子は、特定のエーテル構造を有するポリマーＰを含み、温度２０℃、相対湿度６５％、負荷速度０．７３２ｍＮ／秒、最大荷重９．８１ｍＮ、最小荷重１．９６ｍＮの条件で行った負荷除荷試験によって算出される復元率が４．６％以上である。

明　細　書

発明の名称 ： 樹脂粒子および半導体部材用樹脂組成物

技術分野

[0001]　本発明は、樹脂粒子および半導体部材用樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002]　電子機器を用いた情報処理の高速化を図るため、多層プリント基板の絶縁層を低誘電率化、低誘電正接化する試みがなされている。例えば、絶縁層を形成する樹脂に樹脂粒子を混在させることで、絶縁層の低誘電率化、低誘電正接化を図る検討がなされている。

[0003]　半導体部材用途に使用される樹脂粒子には、該樹脂粒子を混在させた樹脂が、成型加工の際やはんだを使用する際に加熱されても、該樹脂粒子に実質的な変化が生じないような高い耐熱性が求められている。

[0004]　また、半導体部材用途に使用される樹脂粒子には、該樹脂粒子自身や該樹脂粒子を混在させた樹脂に対して押圧等による負荷がかかった場合に、該樹脂粒子の変形や破壊が起こらないような、優れた柔軟性が求められている。

[0005]　絶縁抵抗、低誘電率、低誘電正接などの電気特性に優れた、回路基板の材料として有用な、熱硬化性樹脂原料に熱可塑性ノルボルネン系樹脂粒子を配合して成る熱硬化性樹脂成形材料が報告されている（特許文献１）。しかし、熱可塑性ノルボルネン系樹脂粒子は、脆くて柔軟性に劣るという問題がある。また、熱可塑性ノルボルネン系樹脂粒子は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の塊、板、ペレットなどを粉砕した粒子であるため、不定形であり、樹脂に混在させる場合の充填性が低くなってしまうという問題がある。

[0006]　絶縁特性に優れ、低誘電率かつ低誘電正接の有機絶縁材を与えることができる中空樹脂粒子が報告されている（特許文献２）。しかし、中空樹脂粒子であるがゆえに、柔軟性に劣るという問題がある。

[0007]　エポキシ樹脂、有機溶剤、無機充填材、応力緩和材を含む樹脂組成物層が支持体上に設けられた、絶縁用途の樹脂シートが報告されている（特許文献

３）。実施例においては、粒子状の応力緩和材としてコアーシェル型ゴム粒子が用いられ、非粒子状の応力緩和材としてフェノール性水酸基含有ポリブタジエン樹脂またはポリカーボネート樹脂が用いられている。しかし、粒子状の応力緩和材として記載のコアーシェル型ゴム粒子は、そのシェル部がアクリル系樹脂であるため、誘電率、誘電正接の数値が高く、耐熱性が不十分であるという問題がある。非粒子状の応力緩和材は、不定形であり、樹脂に混在させる場合の充填性が低くなってしまうという問題がある。

[0008] 分散媒とゴム状弾性コア層を有するコアシェルポリマーとを含む絶縁膜改質用組成物が報告されている（特許文献４）。しかし、コアシェルポリマーは、そのシェル層を構成するポリマーが、実施例に記載のスチレン／メタクリル酸メチル／アクリロニトリル／メタクリル酸グリシジル＝６０／５０／３０／４０（重量比）の組成からわかるように、アクリル樹脂であるため、誘電率、誘電正接の数値が高く、耐熱性が不十分であるという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平６－１６２８５６号公報

特許文献2：特開２０００－３１３８１８号公報

特許文献3：国際公開第２０２２－１９６６９６号

特許文献4：特開２０１６－０９４５２７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

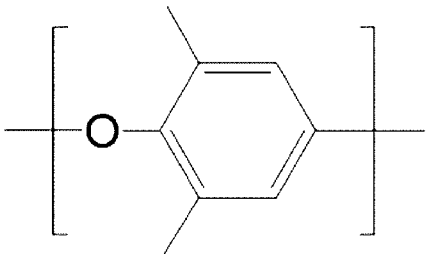
[0010] 本発明は上記従来の課題を解決するためになされたものであり、その主たる目的は、低誘電正接化が発現でき、高い耐熱性を発現でき、優れた柔軟性を発現できる、樹脂粒子を提供することにある。また、そのような樹脂粒子を含む、半導体部材用樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] ［１］本発明の実施形態による樹脂粒子は、式（１）により表されるエー

テル構造を有するポリマーＰを含み、温度２０℃、相対湿度６５％、負荷速度０．７３２ｍＮ／秒、最大荷重９．８１ｍＮ、最小荷重１．９６ｍＮの条件で行った負荷除荷試験によって算出される復元率が４．６％以上である。

[化1]



(1)

［２］上記［１］に記載の樹脂粒子は、空気雰囲気下において１０℃／分で昇温した際の３％重量損失温度が２７０℃以上であってもよい。

［３］上記［１］または［２］に記載の樹脂粒子は、周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接が０．００４０以下であってもよい。

［４］上記［１］から［３］までのいずれかに記載の樹脂粒子は、体積平均粒子径が０．１μｍ～１００μｍであってもよい。

［５］上記［１］から［４］までのいずれかに記載の樹脂粒子は、粒子径の変動係数が１０％～５０％であってもよい。

［６］上記［１］から［５］までのいずれかに記載の樹脂粒子は、平均円形度が０．９５～１．００であってもよい。

［７］上記［１］から［６］までのいずれかに記載の樹脂粒子は、中実粒子であってもよい。

［８］上記［１］から［７］までのいずれかに記載の樹脂粒子において、上記ポリマーＰが、上記式（１）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物Ａと該化合物Ａと反応するモノマーＭを含むモノマー組成物の重合反応によって得られるポリマーであってもよい。

［９］上記［８］に記載の樹脂粒子において、上記モノマーＭが、芳香族系単官能モノマーｍ１および芳香族系架橋性モノマーｍ２を含むものであっ

てもよい。

［１０］上記［８］または［９］に記載の樹脂粒子において、上記モノマー組成物中の上記化合物Ａの含有割合が、０．１重量％以上６０重量％未満であってもよい。

［１１］上記［９］または［１０］に記載の樹脂粒子において、上記モノマーＭ中の上記芳香族系単官能モノマーｍ１の含有割合が、５０重量％～９９重量％であってもよい。

［１２］上記［９］から［１１］までのいずれかに記載の樹脂粒子において、上記モノマーＭ中の上記芳香族系架橋性モノマーｍ２の含有割合が、１重量％～５０重量％であってもよい。

［１３］上記［９］から［１２］までのいずれかに記載の樹脂粒子において、上記モノマー組成物中、上記化合物Ａに対する上記芳香族系架橋性モノマーｍ２の含有割合が、該化合物Ａを１００重量部としたときに、該芳香族系架橋性モノマーｍ２の量が、１重量部～１０００重量部であってもよい。

［１４］上記［８］から［１３］までのいずれかに記載の樹脂粒子において、上記モノマー組成物中に、該モノマー組成物１００重量部に対して２重量部未満のチオール化合物を含んでいてもよい。

［１５］上記［１］から［１４］までのいずれかに記載の樹脂粒子は、半導体部材用であってもよい。

［１６］本発明の実施形態による半導体部材用樹脂組成物は、上記［１５］に記載の樹脂粒子を含む。

発明の効果

[0012] 本発明の実施形態によれば、低誘電正接化が発現でき、高い耐熱性を発現でき、優れた柔軟性を発現できる、樹脂粒子を提供することができる。また、そのような樹脂粒子を含む、半導体部材用樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明はこれらの実施形態

には限定されない。

[0014] 本明細書中で「（メタ）アクリル」との表現がある場合は、「アクリルおよび／またはメタクリル」を意味し、「（メタ）アクリレート」との表現がある場合は、「アクリレートおよび／またはメタクリレート」を意味する。

[0015] ≪樹脂粒子≫

本発明の実施形態による樹脂粒子は、温度２０℃、相対湿度６５％、負荷速度０．７３２ｍＮ／秒、最大荷重９．８１ｍＮ、最小荷重１．９６ｍＮの条件で行った負荷除荷試験によって算出される復元率が、好ましくは４．６％以上であり、より好ましくは５％以上であり、さらに好ましくは５．５％以上であり、さらに好ましくは６．０％以上であり、さらに好ましくは６．２％以上であり、特に好ましくは６．３％以上であり、最も好ましくは６．５％以上である。上記復元率は高ければ高いほどよいが、現実的には、上限値として、３０％以下であり得る。上記復元率が上記範囲において高いほど、本発明の実施形態による樹脂粒子は、優れた柔軟性を発現できる。上記復元率が上記範囲を外れて低いと、樹脂粒子の柔軟性が低くなり、樹脂粒子自身や樹脂粒子を混在させた樹脂に対して押圧等による負荷がかかった場合に、該樹脂粒子の変形や破壊が起こるおそれがある。上記負荷除荷試験の測定方法については、後に詳述する。

[0016] 本発明の実施形態による樹脂粒子は、空気雰囲気下において１０℃／分で昇温した際の３％重量損失温度が、好ましくは２７０℃以上であり、より好ましくは２８０℃以上であり、さらに好ましくは２９０℃以上であり、さらに好ましくは３００℃以上であり、特に好ましくは３１０℃以上であり、最も好ましくは３２０℃以上である。上記３％重量損失温度は高ければ高いほどよいが、現実的には、上限値として、５００℃以下であり得る。上記３％重量損失温度が上記範囲において高いほど、本発明の実施形態による樹脂粒子は、高い耐熱性を発現できる。上記３％重量損失温度が上記範囲を外れて低いと、加熱により樹脂粒子に変形が生じてしまい、例えば、樹脂粒子を熱硬化性樹脂と混練した場合、硬化反応のための加熱により樹脂粒子に変形が

生じてしまい、低誘電正接化効果が低下してしまうおそれがある。上記３％重量損失温度の測定方法については、後に詳述する。

[0017] 本発明の実施形態による樹脂粒子は、周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接が、好ましくは０．００４０以下であり、より好ましくは０．００３０以下であり、さらに好ましくは０．００２０以下であり、特に好ましくは０．００１５以下であり、最も好ましくは０．００１０以下である。上記誘電正接の下限値としては、好ましくは０以上であり得る。上記誘電正接が上記範囲内にあれば、本発明の実施形態による樹脂粒子自身や樹脂粒子を混在させた樹脂の低誘電正接化が発現できる。上記誘電正接の測定方法については、後に詳述する。

[0018] 本発明の実施形態による樹脂粒子の体積平均粒子径は、好ましくは０．１μｍ～１００μｍである。上記体積平均粒子径が上記範囲内にあれば、本発明の実施形態による樹脂粒子を様々な用途に使用し得る。上記体積平均粒子径の測定方法については、後に詳述する。

[0019] 半導体部材用途の樹脂粒子とする場合、本発明の実施形態による樹脂粒子の体積平均粒子径は、好ましくは０．１μｍ～１００μｍであり、より好ましくは０．１μｍ～５０μｍであり、さらに好ましくは０．１μｍ～３０μｍであり、特に好ましくは０．１μｍ～２０μｍであり、最も好ましくは０．１μｍ～１０μｍである。

[0020] ミクロンサイズの樹脂粒子が要求される用途に対しては、本発明の実施形態による樹脂粒子の体積平均粒子径は、好ましくは０．１μｍ～１００μｍであり、より好ましくは０．３μｍ～５０μｍであり、さらに好ましくは０．６μｍ～３０μｍであり、特に好ましくは０．８μｍ～２０μｍであり、最も好ましくは１μｍ～１０μｍである。

[0021] サブミクロンサイズの樹脂粒子が要求される用途に対しては、本発明の実施形態による樹脂粒子の体積平均粒子径は、好ましくは０．１μｍ～１００μｍであり、より好ましくは０．１μｍ～５０μｍであり、さらに好ましくは０．１μｍ～１０μｍであり、特に好ましくは０．１μｍ～５μｍであり

、最も好ましくは０．１μｍ～１μｍである。

[0022] 本発明の実施形態による樹脂粒子は、粒子径の変動係数が、好ましくは１０％～５０％であり、より好ましくは１５％～４５％であり、さらに好ましくは１８％～４２％であり、特に好ましくは２０％～４０％であり、最も好ましくは２２％～３８％である。上記粒子径の変動係数が上記範囲内にあれば、例えば、樹脂粒子を樹脂に混在させた場合、該樹脂粒子が該樹脂中に分散しやすくなり、また、粗大樹脂粒子量の増加による悪影響を抑制し得る。樹脂粒子の粒子径の変動係数が上記範囲を外れて大きすぎる場合、粗大樹脂粒子量の増加により、例えば、樹脂に混在させて樹脂層とした場合に、薄膜困難化や厚みにバラツキが生じるおそれがある。樹脂粒子の粒子径の変動係数が上記範囲を外れて小さすぎる場合、樹脂粒子を樹脂に混在させた場合、該樹脂粒子が該樹脂内で分散し難く、例えば、樹脂に混在させて樹脂層とした場合に、厚みにバラつきが生じるおそれがある。上記粒子径の変動係数の測定方法については、後に詳述する。

[0023] 本発明の実施形態による樹脂粒子は、平均円形度が、好ましくは０．９５～１．００であり、より好ましくは０．９６～１．００であり、さらに好ましくは０．９７～１．００であり、特に好ましくは０．９８～１．００であり、最も好ましくは０．９９～１．００である。上記平均円形度が上記範囲にあれば、本発明の実施形態による樹脂粒子の形状が真球状に近くなるため、例えば、樹脂に混在させる場合の充填性が高くなる。上記平均円形度が上記範囲を外れて低いと、樹脂粒子の形状が真球状から逸脱してしまうので、例えば、樹脂に混在させる場合の充填性が低下してしまうおそれがある。

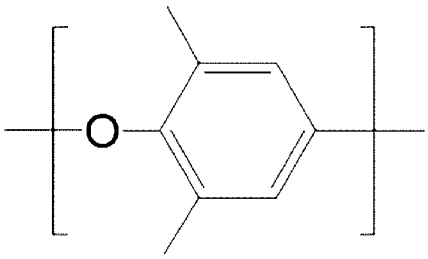
[0024] 本発明の実施形態による樹脂粒子は、好ましくは中実粒子である。本発明の実施形態による樹脂粒子が中実粒子であれば、より優れた柔軟性を発現し得る。

[0025] ＜ポリマーＰ＞

本発明の実施形態よる樹脂粒子は、代表的には、式（１）により表されるエーテル構造を有するポリマーＰを含む。ポリマーＰが式（１）により表さ

れるエーテル構造を有することにより、本発明の効果がより発現し得る。

[化2]



(1)

[0026] ポリマーＰは、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0027] ポリマーＰが有する式（１）により表されるエーテル構造は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0028] ポリマーＰが式（１）により表されるエーテル構造を有することは、ＮＭＲ、ＩＲ、ＭＳなど、任意の適切な同定手段によって確認し得る。

[0029] 本発明の実施形態よる樹脂粒子中のポリマーＰの含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは６０重量％～１００重量％であり、より好ましくは７０重量％～１００重量％であり、さらに好ましくは８０重量％～１００重量％であり、さらに好ましくは９０重量％～１００重量％であり、特に好ましくは９５重量％～１００重量％であり、最も好ましくは９８重量％～１００重量％である。

[0030] ポリマーＰの好ましい実施形態は、式（１）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物Ａと該化合物Ａと反応するモノマーＭを含むモノマー組成物の重合反応によって得られるポリマーである。ここで、モノマー組成物は化合物Ａとモノマーからなるものとし、重合反応に用いる重合開始剤は含まない。

[0031] ポリマーＰの好ましい実施形態は、したがって、式（１）により表されるエーテル構造と、モノマーＭに含まれるモノマー由来の構造単位を含む。例えば、モノマーＭが、後述のように、芳香族系単官能モノマーｍ１および芳香族系架橋性モノマーｍ２を含む場合には、ポリマーＰの好ましい実施形態

は、式（１）により表されるエーテル構造、芳香族系単官能モノマー由来の構造単位、および芳香族系架橋性モノマー由来の構造単位を有する。

[0032] ここで、「モノマー由来の構造単位」とは、モノマー組成物の重合によってポリマーを調製するにあたって、該モノマー組成物に含まれるモノマーの有するラジカル反応性基（代表的には、炭素－炭素不飽和二重結合）が重合反応によって開裂して形成されるポリマーの構造単位である。例えば、「ＲｐＲｑＣ＝ＣＲｒＲｓ」（Ｒｐ、Ｒｑ、Ｒｒ、Ｒｓは、炭素原子と単結合で結合する任意の適切な基）の構造のモノマー由来の構造単位とは、炭素－炭素不飽和二重結合「Ｃ＝Ｃ」が重合反応によって開裂して形成される「－ＲｐＲｑＣ－ＣＲｒＲｓ－」なる構造単位を意味する。

[0033] なお、ポリマー中の各モノマー由来の構造単位の含有割合は、ポリマーの各種構造解析（例えば、ＮＭＲなど）によって知ることができる。また、このような各種構造解析を行わなくても、ポリマーの調製に使用する各モノマーの量と重合反応率に基づいて、ポリマー中の各モノマー由来の構造単位の含有割合を算出してもよい。また、これら以外の任意の適切な手段によって、ポリマー中の各モノマー由来の構造単位の含有割合を決定してもよい。

[0034] 化合物Ａは、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

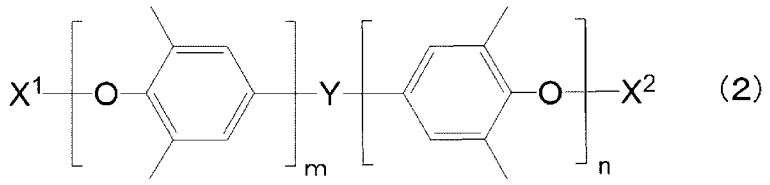
[0035] 化合物Ａが有するラジカル反応性基としては、ラジカル反応性基として一般に知られる基であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なラジカル反応性基を採用し得る。本発明の効果をより発現し得る点で、このようなラジカル反応性基としては、好ましくは、炭素－炭素不飽和二重結合を有する基が挙げられ、具体的には、例えば、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、アリル基が挙げられる。

[0036] 化合物Ａとしては、式（１）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有していれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な化合物を採用し得る。本発明の効果をより発現し得る点で、このような化合物Ａとしては、好ましくは、ポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）が挙げられる。

[0037] 化合物Ａとしては、例えば、式（２）により表される構造を有するポリフ

ェニレンエーテル（ＰＰＥ）が挙げられる。もちろん、化合物Ａは、式（１）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有していれば、式（２）により表される構造を有するポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）には限定されない。

[0038] [化3]



(2)

[0039] 式（２）において、ｍ、ｎは、式（１）により表されるエーテル構造の繰り返し単位数（付加モル数）を表し、X^1、X^2は、ラジカル反応性基を有する有機基であり、Ｙはラジカル反応性基を有さない有機基である。ｍ、ｎは、特に限定されないが、それぞれ、例えば、１～１００であってもよく、２～７０であってもよく、４～５０であってもよく、５～３０であってもよい。

[0040] ポリフェニレンエーテルの市販品としては、例えば、商品名「ＮＯＲＹＬ（登録商標）」シリーズ（ＮＯＲＹＬ（登録商標）ＳＡ９０００など）（ＳＡＢＩＣ社製）、商品名「ユピエース（登録商標）」シリーズ（三菱化学株式会社製）、商品名「ザイロン（登録商標）」シリーズ（旭化成株式会社製）、商品名「ＯＰＥ-２Ｓｔ」シリーズ（三菱瓦斯化学株式会社製）、商品名「ＤＰＰＥ－ＶＢＴ５０」（第一工業製薬株式会社製）が挙げられる。

[0041] 化合物Ａは、本発明の効果をより発現させ得る点で、オリゴマーであってもよい。この場合、化合物Ａの数平均分子量Ｍｎは、好ましくは５００～５０００であり、より好ましくは８００～３５００であり、さらに好ましくは１０００～３０００であり、特に好ましくは１２００～２５００であり、最も好ましくは１４００～２０００である。

[0042] モノマー組成物中の化合物Ａの含有割合は、本発明の効果をより発現し得る点で、好ましくは０．１重量％以上６０重量％未満であり、より好ましくは０．１重量％以上５５重量％未満であり、さらに好ましくは０．１重量％

以上５０重量％未満であり、さらに好ましくは０．１重量％以上４５重量％未満であり、さらに好ましくは０．１重量％以上４０重量％未満であり、さらに好ましくは１重量％～３５重量％であり、さらに好ましくは３重量％～３０重量％であり、さらに好ましくは５重量％～２５重量％であり、特に好ましくは７重量％～２２重量％であり、最も好ましくは９重量％～２１重量％である。モノマー組成物中の化合物Ａの含有割合が上記範囲を外れて低すぎると、本発明の効果が発現できないおそれがあり、例えば、高い耐熱性を発現できないおそれや、優れた柔軟性を発現できないおそれがある。モノマー組成物中の化合物Ａの含有割合が上記範囲を外れて高すぎると、本発明の効果が発現できないおそれがあり、例えば、化合物Ａがモノマー組成物中で溶解し難くなるために、樹脂粒子が得られないおそれがある。

[0043] モノマーＭとしては、化合物Ａと異なり、化合物Ａと反応するモノマーであれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なモノマーを採用し得る。モノマーＭは、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0044] モノマーＭとしては、本発明の効果をより発現させ得る点で、芳香族系単官能モノマーｍ１および芳香族系架橋性モノマーｍ２を含むことが好ましい。芳香族系単官能モノマーｍ１は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。芳香族系架橋性モノマーｍ２は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0045] 芳香族系単官能モノマーｍ１は、単官能の芳香族系モノマーであれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な芳香族系単官能モノマーを採用し得る。このような芳香族系単官能モノマーｍ１としては、本発明の効果をより発現させ得る点で、例えば、スチレン、エチルビニルベンゼン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、ｏ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｐ－クロロスチレン、ビニルビフェニル、ビニルナフタレンが挙げられる。本発明の効果をより一層発現させ得る点、および、反応性の点から、芳香族系単官能モノマーｍ１としては、スチレンおよびエチルビニルベンゼン

からなる群から選択される少なくとも１種が好ましい。

[0046] 芳香族系架橋性モノマーｍ２は、架橋性を有する芳香族系モノマーであれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な芳香族系架橋性モノマーを採用し得る。このような芳香族系架橋性モノマーｍ２としては、本発明の効果をより発現させ得る点で、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレートが挙げられる。本発明の効果をより一層発現させ得る点、および、反応性の点から、芳香族系架橋性モノマーｍ２としては、ジビニルベンゼンが好ましい。

[0047] モノマーＭの全量中の、芳香族系単官能モノマーｍ１および芳香族系架橋性モノマーｍ２の合計の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは５０重量％～１００重量％であり、より好ましくは８０重量％～１００重量％であり、さらに好ましくは９０重量％～１００重量％であり、特に好ましくは９５重量％～１００重量％であり、最も好ましくは９８重量％～１００重量％である。

[0048] モノマーＭとしては、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物Ａ、芳香族系単官能モノマーｍ１、および芳香族系架橋性モノマーｍ２のいずれとも異なる、任意の適切な他のモノマーを採用し得る。他のモノマーは、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0049] 他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有モノマー；無水マレイン酸；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデシル（メタ）アクリレート、テトラシクロドデシルテトラシクロドデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；ジメチルマレエート、ジエチルフマレート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート等のジカルボン酸エステル系モ

ノマー；２－メタクリロイルオキシエチルコハク酸、２－メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、２－メタクリロイルオキシエチルフタル酸、２－メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシ基およびエステル結合を有するメタクリル酸誘導体モノマー；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリル酸エステル；ジアリルアミン、テトラアリロキシエタン等の多官能アリル誘導体モノマー；ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィンモノマー；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有モノマー；（メタ）アクリルアミド；Ｎ，Ｎ’－メチレンビス（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビス（メタ）アクリルアミド等の多官能アクリルアミド誘導体モノマー；（メタ）アクリロニトリル；酢酸ビニル；エポキシ基含有モノマー；Ｎ－ビニルカルバゾール；が挙げられる。

[0050] モノマーＭの全量中の、他のモノマーの含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは０重量％～５０重量％であり、より好ましくは０重量％～２０重量％であり、さらに好ましくは０重量％～１０重量％であり、特に好ましくは０重量％～５重量％であり、最も好ましくは０重量％～２重量％である。

[0051] モノマー組成物中のモノマーＭの含有割合は、本発明の効果をより発現し得る点で、好ましくは４０重量％を超えて９９．９重量％以下であり、より好ましくは４５重量％を超えて９９．９重量％以下であり、さらに好ましくは５０重量％を超えて９９．９重量％以下であり、さらに好ましくは５５重量％を超えて９９．９重量％以下であり、さらに好ましくは６０重量％を超えて９９．９重量％以下であり、さらに好ましくは６５重量％～９９重量％であり、さらに好ましくは７０重量％～９７重量％であり、さらに好ましくは７５重量％～９５重量％であり、特に好ましくは７８重量％～９３重量％であり、最も好ましくは７９重量％～９１重量％である。モノマー組成物中のモノマーＭの含有割合が上記範囲を外れて低すぎると、本発明の効果が発

現できないおそれがあり、例えば、化合物Ａがモノマー組成物中で溶解し難くなるために、樹脂粒子が得られないおそれがある。モノマー組成物中のモノマーＭの含有割合が上記範囲を外れて高すぎると、本発明の効果が発現できないおそれがあり、例えば、高い耐熱性を発現できないおそれや、優れた柔軟性を発現できないおそれがある。

[0052] モノマーＭ中の芳香族系単官能モノマーｍ１の含有割合は、本発明の効果をより発現し得る点で、好ましくは５０重量％～９９重量％であり、より好ましくは６０重量％～９７重量％であり、さらに好ましくは７０重量％～９５重量％であり、さらに好ましくは８０重量％～９３重量％であり、特に好ましくは８５重量％～９２重量％であり、最も好ましくは８７重量％～９１重量％である。

[0053] モノマーＭ中の芳香族系架橋性モノマーｍ２の含有割合は、本発明の効果をより発現し得る点で、好ましくは１重量％～５０重量％であり、より好ましくは３重量％～４０重量％であり、さらに好ましくは５重量％～３０重量％であり、さらに好ましくは７重量％～２０重量％であり、特に好ましくは８重量％～１５重量％であり、最も好ましくは９重量％～１３重量％である。

[0054] モノマー組成物中、化合物Ａに対する芳香族系架橋性モノマーｍ２の含有割合は、本発明の効果をより発現し得る点で、化合物Ａを１００重量部としたときに、芳香族系架橋性モノマーｍ２の量が、好ましくは１重量部～１０００重量部であり、より好ましくは１０重量部～５００重量部であり、さらに好ましくは２０重量部～４００重量部であり、さらに好ましくは２５重量部～３００重量部であり、特に好ましくは３０重量部～２５０重量部であり、最も好ましくは３５重量部～２００重量部である。

[0055] ポリマーＰは、モノマー組成物の重合反応によって得られる。重合反応は、好ましくは、懸濁重合反応である。懸濁重合反応を行う際には、代表的には、水相に油相を加えて分散させて重合反応を行う。

[0056] 分散は、水相中で油相を液滴状で存在させることができさえすれば、本発

明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な分散方法を採用し得る。このような分散方法としては、代表的には、ホモミキサーやホモジナイザーを用いた分散方法であり、例えば、高速ホモミキサー、ポリトロンホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザーが挙げられる。

[0057] 水相は、代表的には、水系溶剤を含む。水系溶剤としては、代表的には、水、水と低級アルコール（メタノール、エタノール等）との混合溶剤が挙げられる。

[0058] 水系溶剤の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な使用量を採用し得る。このような水系溶剤の使用量としては、モノマー組成物１００重量部に対して、好ましくは１０重量部～５０００重量部であり、より好ましくは５０重量部～３０００重量部であり、さらに好ましくは１００重量部～２０００重量部である。

[0059] 油相は、有機溶剤を含んでいてもよい。有機溶剤としては、代表的には、沸点１００℃未満の有機溶剤が挙げられる。沸点１００℃未満の有機溶剤としては、例えば、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素が挙げられる。沸点１００℃未満の有機溶剤は、混合溶剤であってもよい。

[0060] 有機溶剤の使用量は、モノマー組成物１００重量部に対して、２０重量部～２５０重量部が好ましい。しかしながら、本発明の実施形態における樹脂粒子が中実粒子である場合は、有機溶剤は使用しないことが好ましく、有機溶剤の使用量は、モノマー組成物１００重量部に対して、好ましくは２０重量部未満であり、より好ましくは１０重量部以下であり、さらに好ましくは５重量部以下であり、特に好ましくは１重量部以下であり、最も好ましくは０．１重量部以下である。

[0061] モノマー組成物の重合反応を行う際には、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物Ａとモノマー Ｍのいずれにも該当しない任意の適切な添加剤Ｂを用いてもよい。添加剤Ｂは、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0062] 添加剤Ｂとしては、例えば、重合開始剤、界面活性剤、分散安定剤、チオール化合物、酸化防止剤が挙げられる。

[0063] 重合開始剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合開始剤を採用し得る。重合開始剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。このような重合開始剤としては、例えば、過酸化ラウロイル（ＬＰＯ）、過酸化ベンゾイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物；２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、１，１’－アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系化合物；などが挙げられる。これらの重合開始剤の中でも、有機過酸化物を採用すると、樹脂粒子のより優れた低誘電正接化を発現し得る。

[0064] 重合開始剤は、水相に添加してもよいし、油相に添加してもよいが、代表的には、油相に添加する。

[0065] 重合開始剤の添加量は、モノマー組成物１００重量部に対して、好ましくは０．０１重量部～１０重量部であり、より好ましくは０．１重量部～５重量部である。

[0066] 界面活性剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な界面活性剤を採用し得る。界面活性剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。本発明の効果をより発現させ得る点で、界面活性剤としては、両性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤からなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0067] 両性界面活性剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な両性界面活性剤を採用し得る。このような両性界面活性剤としては、樹脂粒子の製造において使用し得る公知の両性界面活性剤を使用することができる。両性界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミンオキサイド、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、リン酸エステル系界面活性剤、亜

リン酸エステル系界面活性剤が挙げられる。両性界面活性剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0068] アニオン性界面活性剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なアニオン性界面活性剤を採用し得る。このようなアニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、ポリスルホン酸塩、ポリカルボン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸スルホン酸塩、グリセロールボレート脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステルが挙げられ、具体的には、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステル塩、β－ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩が挙げられる。アニオン性界面活性剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0069] 界面活性剤は、水相に添加してもよいし、油相に添加してもよいが、代表的には、水相に添加する。

[0070] 界面活性剤の使用量は、水相に含まれる水系溶剤１００重量部に対して、好ましくは０．００１重量部～１重量部であり、より好ましくは０．００５重量部～０．５重量部であり、さらに好ましくは０．０１重量部～０．１重量部である。

[0071] 分散安定剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な分散安定剤を採用し得る。分散安定剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。本発明の効果をより発現させ得る点で、分散安定剤としては、例えば、ポリビニルアルコール；ポリカルボン酸；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類；ポリビニルピ

ロリドン；トリポリリン酸ナトリウム等の無機系水溶性高分子；リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸塩；ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸アルミニウム、ピロリン酸亜鉛等のピロリン酸塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、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、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、コロイダルシリカ等の難水溶性無機化合物；が挙げられる。これらの中でも、本発明の効果をより発現させ得る点から、ピロリン酸マグネシウムが好ましい。

[0072] 分散安定剤は、水相に添加してもよいし、油相に添加してもよいが、代表的には、水相に添加する。

[0073] 分散安定剤の使用量は、水相に含まれる水系溶剤１００重量部に対して、好ましくは０．１重量部～５０重量部であり、より好ましくは０．５重量部～１０重量部である。

[0074] チオール化合物としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なチオール化合物を採用し得る。チオール化合物は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。このようなチオール化合物としては、例えば、多官能チオール系化合物、分子中に炭素数１以上２０以下のアルキル基を有する単官能チオール系化合物が挙げられる。

[0075] 多官能チオール系化合物としては、分子内にチオール基を２つ以上有する化合物であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な多官能チオール系化合物を採用し得る。多官能チオール系化合物は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。このような多官能チオール系化合物としては、例えば、１，２－エタンジチオール、１，３－プロパンジチオール、１，４－ブタンジチオール、１，６－ヘキサンジチオール、１，８－オクタンジチオール、１，２－シクロヘキサンジチオール、デカンジチオール、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、エチレングリコールビスチオグリコレート（ＥＧＴＧ）、１，４－ブタンジオールビスチオプロピオネート（ＢＤＴＧ）、トリメチロ

ールプロパントリスチオグリコレート（ＴＭＴＧ）、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート（ＰＥＴＧ）、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサチオプロピオネート、トリメルカプトプロピオン酸トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、１，４－ジメチルメルカプトベンゼン、２，４，６－トリメルカプト－ｓ－トリアジン、２－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジンが挙げられる。これらの中でも、エチレングリコールビスチオグリコレート（ＥＧＴＧ）、１，４－ブタンジオールビスチオプロピオネート（ＢＤＴＧ）、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート（ＴＭＴＧ）、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート（ＰＥＴＧ）が好ましい。

[0076] 分子中に炭素数１以上２０以下のアルキル基を有する単官能チオール系化合物としては、分子内にチオール基を１つ有するとともに炭素数１以上２０以下のアルキル基を有する化合物であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な分子中に炭素数１以上２０以下のアルキル基を有する単官能チオール系化合物を採用し得る。分子中に炭素数１以上２０以下のアルキル基を有する単官能チオール系化合物は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。このような分子中に炭素数１以上２０以下のアルキル基を有する単官能チオール系化合物としては、例えば、メタンチオール、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール、ペンタンチオール、ヘキサンチオール、ヘプタンチオール、オクタンチオール、ドデカンチオール、これらの分岐鎖構造を有する化合物が挙げられる。

[0077] チオール化合物の添加量は、モノマー組成物１００重量部に対して、好ましくは５重量部以下であり、より好ましくは０．０５重量部～５重量部であり、さらに好ましくは０．１重量部～３重量部であり、特に好ましくは０．３重量部～２重量部である。すなわち、モノマー組成物中に、該モノマー組成物１００重量部に対して、好ましくは５重量部以下のチオール化合物を含み、より好ましくは０．０５重量部～５重量部のチオール化合物を含み、さ

らに好ましくは０．１重量部～３重量部のチオール化合物を含み、特に好ましくは０．３重量部～２重量部のチオール化合物を含む。

[0078] チオール化合物は、連鎖移動剤として機能し得、ポリマーＰの構成単位となり得る。チオール化合物は、ラジカル重合系（例えば、加水分解性シリル基及びラジカル重合性不飽和基と反応する基を有する加水分解性珪素化合物、単官能（メタ）アクリル系単量体、多官能（メタ）アクリル系単量体を用いるラジカル重合系）において、成長ポリマー鎖からラジカルを受け取ることでポリマー鎖の伸長を停止させるとともに、新たなラジカルを発生させて別のポリマー鎖の成長反応を開始させ得る。このため、得られるポリマーＰ、ひいては、本発明の実施形態による樹脂粒子の分子量を揃えることが可能となり、粒度分布を揃えることが可能となる。

[0079] 酸化防止剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な酸化防止剤を採用し得る。酸化防止剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。このような酸化防止剤としては、例えば、融点が３０℃以上１０５℃以下の酸化防止剤が挙げられる。融点が３０℃未満の酸化防止剤を採用した場合、樹脂粒子を乾燥粉体として回収した際に外気温によって酸化防止剤の液状化が発生するおそれがある。融点が１０５℃を超えた酸化防止剤を採用した場合、加熱処理時に樹脂粒子の分散液の分散安定性に影響を及ぼすおそれがある。

[0080] 酸化防止剤としては、室温（２５℃）において粉末状態のものを用いることができる。また、水やアルコール等に分散又は溶解したものを用いてもよい。

[0081] 酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤が挙げられる。本発明の効果をより発現させ得る等の観点から、ラジカル捕捉能を有する酸化防止剤が好ましく、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤が好ましく、フェノール系酸化防止剤がより好ましい。

[0082] フェノール系酸化防止剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任

意の適切なフェノール系酸化防止剤を採用し得る。このようなフェノール系酸化防止剤としては、フェノール性水酸基に対してオルト位にアルキル基等の置換基を有する化合物が好ましい。また、本発明の効果をより発現させ得る等の観点から、ｐ－メトキシフェノールを使用しないことが好ましい。フェノール系酸化防止剤としては、例えば、３－（４’－ヒドロキシ－３’，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）プロピオン－ｎ－オクタデシル、エチレンビス（オキシエチレン）ビス［３－（５－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ｍ－トリル）プロピオネート］、１，６－ヘキサンジオールビス[３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、４－［［４，６－ビス（オクチルチオ）－１，３，５－トリアジン－２－イル］アミノ］－２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２，２’－チオジエチルビス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］が挙げられる。

[0083] リン系酸化防止剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なリン系酸化防止剤を採用し得る。このようなリン系酸化防止剤としては、例えば、３，９－ジオクタデカン－１－イル－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ（５．５）ウンデカンが挙げられる。

[0084] 硫黄系酸化防止剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な硫黄系酸化防止剤を採用し得る。このような硫黄系酸化防止剤としては、例えば、３，３’－チオジプロピオン酸ジオクタデシル、テトラキス［３－（ドデシルチオ）プロピオン酸］ペンタエリトリトールが挙げられる。

[0085] アミン系酸化防止剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なアミン系酸化防止剤を採用し得る。このようなアミン系酸化防止剤としては、例えば、セバシン酸ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）、ブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）、メタクリル酸２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルが挙げられる。

[0086] 酸化防止剤の添加量は、モノマー組成物１００重量部に対して、好ましく

は０．０５重量部～５重量部であり、より好ましくは０．１重量部～３重量部である。

[0087] 重合温度は、懸濁重合に適した温度であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合温度を採用し得る。このような重合温度としては、例えば、重合の初期温度として３０℃～８０℃とし、その後、昇温して、重合の後期温度として７０℃～１２０℃とする。

[0088] 重合時間は、懸濁重合に適した時間であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合時間を採用し得る。このような重合時間としては、重合の初期温度において、好ましくは１時間～４８時間であり、重合の後期温度において、好ましくは１時間～２４時間である。

[0089] 重合後、必要に応じて、ピロリン酸マグネシウムなどの分散安定剤の分解処理、洗浄、分離、乾燥などを行い、本発明の実施形態による樹脂粒子を得ることができる。

[0090] ≪半導体部材用の樹脂粒子および半導体部材用樹脂組成物≫

本発明の効果をより活用し得る点で、本発明の実施形態による樹脂粒子は、半導体部材に好適である。すなわち、本発明の実施形態による樹脂粒子は、好ましくは、半導体部材用である。

[0091] 導体部材とは、半導体を構成する部材を意味し、例えば、半導体パッケージや半導体モジュールが挙げられる。

[0092] 半導体パッケージとは、ＩＣチップを必須構成部材として、モールド樹脂、アンダーフィル材、モールドアンダーフィル材、ダイボンド材、半導体パッケージ基板用プリプレグ、半導体パッケージ基板用金属張積層板、および、半導体パッケージ用プリント回路基板のビルドアップ材料から選ばれる少なくとも１種の部材を用いて構成されるものである。

[0093] 半導体モジュールとは、半導体パッケージを必須構成部材として、プリント回路基板用プリプレグ、プリント回路基板用金属張積層板、プリント回路基板用ビルドアップ材料、ソルダーレジスト材、カバーレイフィルム、電磁波シールドフィルム、および、プリント回路基板用接着シートから選ばれる

少なくとも１種の部材を用いて構成されるものである。

[0094] 本発明の実施形態による樹脂粒子は、低誘電正接化が発現でき、高い耐熱性を発現でき、優れた柔軟性を発現できるので、半導体部材用樹脂組成物に好適に用い得る。すなわち、本発明の実施形態による半導体部材用樹脂組成物は、本発明の実施形態による樹脂粒子を含む。本明細書において、半導体部材用樹脂組成物とは、半導体部材に用いる樹脂組成物を意味する。

[0095] 本発明の実施形態による半導体部材用樹脂組成物は、代表的には、本発明の実施形態による樹脂粒子と樹脂成分を含む。

[0096] 樹脂成分としては、半導体部材に採用される任意の適切な樹脂成分を採用し得る。

[0097] 本発明の実施形態による半導体部材用樹脂組成物中の本発明の実施形態による樹脂粒子の含有割合は、目的に応じて適宜設定し得る。

[0098] ≪樹脂粒子の他の用途≫

本発明の実施形態による樹脂粒子は、半導体部材用以外に、例えば、塗料組成物用、化粧料用、光拡散性組成物用、光拡散フィルム用等の、任意の適切な他の用途へも適用し得る。

[0099] ＜塗料組成物＞

本発明の実施形態による樹脂粒子は、それを含む塗膜に優れた外観を付与し得るため、塗料組成物に好適に用い得る。このような塗料組成物は、本発明の実施形態による樹脂粒子を含む。

[0100] 塗料組成物は、好ましくは、バインダー樹脂およびＵＶ硬化性樹脂から選ばれる少なくとも１種を含む。バインダー樹脂は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。ＵＶ硬化性樹脂は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0101] バインダー樹脂としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なバインダー樹脂を採用し得る。このようなバインダー樹脂としては、例えば、有機溶剤または水に可溶な樹脂、水中に分散できるエマルション型の水性樹脂が挙げられる。バインダー樹脂としては、具体的には、例えば、アク

リル樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、アモルファスポリオレフィン樹脂が挙げられる。

[0102] ＵＶ硬化性樹脂としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なＵＶ硬化性樹脂を採用し得る。このようなＵＶ硬化性樹脂としては、例えば、多官能（メタ）アクリレート樹脂、多官能ウレタンアクリレート樹脂が挙げられ、多官能（メタ）アクリレート樹脂が好ましく、１分子中に３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート樹脂がより好ましい。１分子中に３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート樹脂としては、具体的には、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、１，２，４－シクロヘキサンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールトリアクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサアクリレートが挙げられる。

[0103] 塗料組成物が、バインダー樹脂およびＵＶ硬化性樹脂から選ばれる少なくとも１種を含む場合、その含有割合は、目的に応じて、任意の適切な含有割合を採用し得る。代表的には、バインダー樹脂（エマルション型の水性樹脂の場合は固形分換算）およびＵＶ硬化性樹脂から選ばれる少なくとも１種と本発明の実施形態による樹脂粒子との合計量に対して、本発明の実施形態による樹脂粒子が、好ましくは５重量％～５０重量％であり、より好ましくは１０重量％～５０重量％であり、さらに好ましくは２０重量％～４０重量％である。

[0104] ＵＶ硬化性樹脂が用いられる場合には、好ましくは、光重合開始剤が併用される。光重合開始剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な光重合開始剤を採用し得る。このような光重合開始剤としては、例え

ば、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、α－ヒドロキシアルキルフェノン類、α－アミノアルキルフェノン、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類（特開２００１－１３９６６３号公報等に記載）、２，３－ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類、芳香族スルホニウム類、オニウム塩類、ボレート塩、活性ハロゲン化合物、α－アシルオキシムエステルが挙げられる。

[0105] 塗料組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。塗料組成物が溶剤を含む場合、その含有割合は、目的に応じて、任意の適切な含有割合を採用し得る。

[0106] 溶剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な溶剤を採用し得る。このような溶剤としては、好ましくは、バインダー樹脂またはＵＶ硬化性樹脂を溶解または分散できる溶剤である。このような溶剤としては、油系塗料であれば、例えば、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤；が挙げられ、水系塗料であれば、例えば、水、アルコール類が挙げられる。

[0107] 塗料組成物は、必要に応じて粘度を調整するために、希釈が施されていてもよい。希釈剤としては、目的に応じて、任意の適切な希釈剤を採用し得る。このような希釈剤としては、前述した溶剤が挙げられる。希釈剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0108] 塗料組成物は、必要に応じて、他の成分、例えば、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤、硬化触媒、体質顔料、着色顔料、金属顔料、マイカ粉顔料、染料が含まれていてもよい。

[0109] 塗料組成物を使用して塗膜を形成する場合、その塗工方法としては、目的に応じて、任意の適切な塗工方法を採用し得る。このような塗工方法としては、例えば、スプレー塗装法、ロール塗装法、ハケ塗り法、コーティングリ

バースロールコート法、グラビアコート法、ダイコート法、コンマコート法、スプレーコート法が挙げられる。

[0110] 塗料組成物を使用して塗膜を形成する場合、その形成方法としては、目的に応じて、任意の適切な形成方法を採用し得る。このような形成方法としては、例えば、基材の任意の塗工面に塗工して塗工膜を作製し、この塗工膜を乾燥させた後、必要に応じて塗工膜を硬化させることによって、塗膜を形成する方法が挙げられる。基材としては、例えば、金属、木材、ガラス、プラスチック（ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）、ＰＣ（ポリカーボネート）、アクリル樹脂、ＴＡＣ（トリアセチルセルロース）など）が挙げられる。

[0111] ＜光拡散性樹脂組成物＞

本発明の実施形態による樹脂粒子は、それを含む塗膜に優れた光拡散性を付与し得るため、光拡散性樹脂組成物に好適に用い得る。このような光拡散性樹脂組成物は、本発明の実施形態による樹脂粒子を含む。

[0112] 光拡散性樹脂組成物は、好ましくは、バインダー樹脂およびＵＶ硬化性樹脂から選ばれる少なくとも１種を含む。バインダー樹脂、ＵＶ硬化性樹脂については、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。

[0113] 光拡散性樹脂組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤については、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。

[0114] 光拡散性樹脂組成物は、必要に応じて粘度を調整するために、希釈が施されていてもよい。希釈剤としては、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。

[0115] 光拡散性樹脂組成物は、必要に応じて、他の成分、例えば、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤、硬化触媒、体質顔料、着色顔料、金属顔料、マイカ粉顔料、染料が含まれていてもよい。

[0116] 光拡散性樹脂組成物を使用して塗膜を形成する場合の塗工方法、形成方法としては、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。

[0117] ＜光拡散フィルム＞

本発明の実施形態による樹脂粒子は、それを含む塗膜を備えるフィルムに優れた光拡散性を付与し得るため、光拡散フィルムに好適に用い得る。このような光拡散フィルムは、本発明の実施形態による樹脂粒子を含む。

[0118] 光拡散フィルムは、光拡散性樹脂組成物から形成される光拡散層と基材を含む。なお、光拡散層は、光拡散フィルムの最外層であってもよいし、最外層でなくてもよい。本発明の実施形態による光拡散フィルムは、目的に応じて、任意の適切なその他の層を含んでいてもよい。このようなその他の層としては、例えば、保護層、ハードコート層、平坦化層、高屈折率層、絶縁層、導電性樹脂層、導電性金属微粒子層、導電性金属酸化物微粒子層、プライマー層が挙げられる。

[0119] 基材としては、例えば、金属、木材、ガラス、プラスチックフィルム、プラスチックシート、プラスチックレンズ、プラスチックパネル、陰極線管、蛍光表示管、液晶表示板が挙げられる。プラスチックフィルム、プラスチックシート、プラスチックレンズ、プラスチックパネルを構成するプラスチックとしては、例えば、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）、ＰＣ（ポリカーボネート）、アクリル樹脂、ＴＡＣ（トリアセチルセルロース）が挙げられる。

実施例

[0120] 以下、実施例を挙げて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。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「％」は「重量％」を意味する。

[0121] ＜樹脂粒子の体積平均粒子径および粒子径の変動係数の測定方法＞

樹脂粒子の球換算体積平均粒子径は、精密粒度分布測定装置（製品名「コールターＭｕｌｔｉｓｉｚｅｒ（登録商標）３」、ベックマン・コールター株式会社製）により測定した。測定は、ベックマン・コールター株式会社発行のＭｕｌｔｉｓｉｚｅｒ（登録商標）３ユーザーズマニュアルに従って校正されたアパチャーを用いて実施した。なお、測定に用いるアパチャーは、測定する粒子の想定の体積平均粒子径が１μｍ以上１０μｍ以下の場合は５

０μｍのサイズを有するアパチャーを選択し、測定する粒子の想定の体積平均粒子径が１０μｍより大きく３０μｍ以下の場合は１００μｍのサイズを有するアパチャーを選択し、粒子の想定の体積平均粒子径が３０μｍより大きく９０μｍ以下の場合は２８０μｍのサイズを有するアパチャーを選択し、粒子の想定の体積平均粒子径が９０μｍより大きく１５０μｍ以下の場合は４００μｍのサイズを有するアパチャーを選択する等、測定する粒子の大きさによって、適宜選択した。測定後の体積平均粒子径が想定の体積平均粒子径と異なった場合は、適正なサイズを有するアパチャーに変更して、再度測定を行った。Ｃｕｒｒｅｎｔ（アパチャー電流）およびＧａｉｎ（ゲイン）は、選択したアパチャーのサイズによって、適宜設定した。例えば、５０μｍのサイズを有するアパチャーを選択した場合、Ｃｕｒｒｅｎｔ（アパチャー電流）は－８００、Ｇａｉｎ（ゲイン）は4と設定し、１００μｍのサイズを有するアパチャーを選択した場合、Ｃｕｒｒｅｎｔ（アパチャー電流）は－１６００、Ｇａｉｎ（ゲイン）は2と設定し、２８０μｍ及び４００μｍのサイズを有するアパチャーを選択した場合、Ｃｕｒｒｅｎｔ（アパチャー電流）は－３２００、Ｇａｉｎ（ゲイン）は1と設定した。

具体的には、測定対象の樹脂粒子０．１ｇを０．１質量％ノニオン系界面活性剤水溶液１０ｍｌ中にタッチミキサー（ヤマト科学株式会社製の「ＴＯＵＣＨＭＩＸＥＲ　ＭＴ－３１」）および超音波洗浄器（株式会社ヴェルヴォクリーア製の「ＵＬＴＲＡＳＯＮＩＣ　ＣＬＥＡＮＥＲ　ＶＳ－１５０」）を用いて分散させ、分散液としたものを使用した。測定中はビーカー内を気泡が入らない程度に緩く攪拌しておき、樹脂粒子を１０万個測定した時点で測定を終了した。測定対象の樹脂粒子の体積平均粒子径は、１０万個の粒子の体積基準の粒度分布における算術平均径とした。

粒子の粒子径の変動係数（ＣＶ値）は、以下の数式によって算出した。

粒子の粒子径の変動係数（％）＝（粒子の体積基準の粒度分布の標準偏差÷粒子の体積平均粒子径）×１００（％）

[0122] ＜円形度の測定方法および平均円形度の算出方法＞

樹脂粒子の円形度は、フロー式粒子像分析装置（シスメックス株式会社製の「ＦＰＩＡ（登録商標）－３０００Ｓ」）を用いて測定した。具体的な測定方法としては、イオン交換水２０ｍＬに、分散剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．０５ｇを加えて、界面活性剤水溶液を得た。次いで、得られた界面活性剤水溶液に、測定対象の樹脂粒子０．２ｇを加え、分散機としてＢＲＡＮＳＯＮ社製の超音波分散機「ＢＲＡＮＳＯＮ　ＳＯＮＩＦＩＥＲ　４５０」（出力４００Ｗ、周波数２０ｋＨｚ）を用いて超音波を５分間照射し、測定対象の樹脂粒子を界面活性剤水溶液中に分散させる分散処理を行い、測定用の分散液を調製した。

測定には、標準対物レンズ（１０倍）を搭載した上記フロー式粒子像分析装置を用いた。上記フロー式粒子像分析装置に使用するシース液としては、パーティクルシース（シスメックス株式会社製の「ＰＳＥ－９００Ａ」）を使用した。

上記手順に従い調製した測定用の分散液を上記フロー式粒子像分析装置に導入し、下記〔円形度の測定条件〕に従って測定した。測定にあたっては、測定開始前に標準ポリマー粒子群の懸濁液（例えば、Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製の「５２００Ａ」（標準ポリスチレン粒子をイオン交換水で希釈したもの））を用いて上記フロー式粒子像分析装置の自動焦点調整を行った。

円形度とは、樹脂粒子を撮像した画像と同じ投影面積を有する真円の直径から算出した周囲長を、樹脂粒子を撮像した画像の周囲長で除した値である。平均円形度とは、個々の樹脂粒子の円形度の合計を、個数基準の頻度の合計で除した値である。平均円形度が０．９０以下の中空粒子の個数の割合については、上記測定により測定された０．０１０の間隔（例えば０．２００以上０．９９０未満）における個数基準の頻度のデータから算出した。

〔円形度の測定条件〕

・測定モード：ＬＰＦ測定モード又はＨＰＦ測定モード

（球換算体積平均粒子径により適宜選択した。目安として、８μｍ以下の球

換算体積平均粒子径の場合はＨＰＦ測定モード、８μｍ以上の球換算体積平均粒子径の場合はＬＰＦ測定モードを選択した。）

・樹脂粒子の測定個数：１０００個

・球換算体積平均粒子径の測定範囲：０．５μｍ～２００μｍ

・樹脂粒子の円形度の測定範囲：０．２～１．０

[0123] ＜樹脂粒子の３％重量損失温度＞

樹脂粒子の３％重量減少温度は、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製「ＴＧ／ＤＴＡ６２００、ＡＳＴ－２」示差熱熱重量同時測定装置を用いて測定した。サンプリング方法および温度条件に関しては以下のように行った。

白金製測定容器の底に、すきまのないように試料を１０．５±０．５ｍｇ充てんして、測定用のサンプルとした。空気流量２３０ｍＬ／分のもと、アルミナを基準物質として、３％重量損失温度を測定した。ＴＧ／ＤＴＡ曲線は、昇温速度１０℃／分で３０℃から５００℃までサンプルを昇温させて得た。この得られた曲線から装置付属の解析ソフトを用いて、３％重量損失時の温度を算出し、３％重量損失温度とした。

[0124] ＜樹脂粒子の復元率＞

樹脂粒子の復元率の測定は、株式会社島津製作所製の微小圧縮試験機「ＭＣＴＭ－２００」を用いて、下記測定条件にて負荷除荷試験によって行った。

具体的には、エタノール中に樹脂粒子を分散させた分散液を、鏡面仕上げした鋼製試料台に塗布し、乾燥させて、測定用試料を調製した。次いで、室温２０℃、相対湿度６５％の環境下、ＭＣＴＭ－２００の光学顕微鏡で一個の独立した微細な樹脂粒子（少なくとも直径１００μｍの範囲内に他の樹脂粒子が存在しない状態）を選び出し、選び出した樹脂粒子の直径を、ＭＣＴＭ－２００の粒子径測定カーソルで測定した。

選び出す樹脂粒子は、直径が７μｍ～９μｍの範囲内の微粒子であり、この範囲外の樹脂粒子は圧縮強度の測定に用いないこととした。次に、選び出

した樹脂粒子の頂点に試験用圧子を下記の負荷速度で降下させることにより、最大荷重９．８１ｍＮまで樹脂粒子に荷重をかけたときの粒子径Ａと、その後、最小試験力１．９６ｍＮまで除荷したときの粒子径Ｂを測定した。粒子径Ａと粒子径Ｂとから得られる変位量（復元量）から、次式により、個別の復元率を求めた。６つの樹脂粒子に対して測定を行い、６つの復元率から最大値および最小値を除き、残る４データの平均値を復元率とした。

〔復元率の算出式〕

復元率（％）＝復元量（μｍ）／無荷重時の粒子直径（μｍ）×１００

〔復元率の測定条件〕

試験温度：常温（２０℃）、相対湿度６５％

上部加圧圧子：直径５０μｍの平面圧子（材質：ダイヤモンド）

下部加圧板：ＳＫＳ平板

試験種類：負荷除荷試験

最大試験力：９．８１ｍＮ

最小試験力：１．９６ｍＮ

負荷速度：０．７３２ｍＮ／ｓｅｃ

負荷保持時間：１ｓｅｃ

除荷保持時間：１ｓｅｃ

[0125] ＜樹脂粒子の誘電特性＞

樹脂粒子の誘電特性は、ＡＥＴ社製の誘電率測定装置（ＡＤＭＳ０１Ｎｃシリーズ）を用いて測定した。周波数１０ＧＨｚ、測定環境は２３℃、相対湿度５１±１％下における、共振器を利用した摂動理論に基づき、樹脂粒子の誘電正接を算出した。

[0126] ＜樹脂粒子添加フィルムの誘電特性＞

得られた樹脂粒子を含むフィルムの誘電正接を、空洞共振法（測定周波数：５．８ＧＨｚ）にて測定した。測定結果は、樹脂粒子を含まないフィルムの測定値を１００％にした相対割合（％）とした。

[0127] ［実施例１］

エーテル構造を有する化合物としての反応性低分子量ポリフェニレンエーテル（商品名「Ｎｏｒｙｌ（登録商標）ＳＡ９０００－１１１樹脂」、ＳＡＢＩＣ社製）：２０ｇ、スチレン（Ｓｔ）：３３４．４ｇ、ジビニルベンゼン（ＤＶＢ）（商品名「ＤＶＢ－８１０」、日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社製、ＤＶＢ８１％含有品、残りの１９％はエチルビニルベンゼン（ＥＶＢ））：４５．６ｇ、重合開始剤としての２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（商品名「Ｖ－６５」、富士フイルム和光純薬株式会社製）：４ｇ、過酸化ベンゾイル：１．０８ｇを混合し、油相を作製した。

ピロリン酸マグネシウム２．２重量％水分散液：１０７５ｇにラウリル硫酸ナトリウム：０．４ｇを溶解し、水相を作製した。

水相に油相を加え、ＴＫホモミキサー（プライミクス社製）を用いて回転数８３００ｒｐｍにて５分間分散させて、懸濁液を作製した。得られた懸濁液を５５℃で５時間加熱後、重合器の内部温度を１０５℃に昇温（二次昇温）し、１０５℃で２時間撹拌することによって、重合反応を完了させた。得られたスラリーに塩酸を加え、ピロリン酸マグネシウムを分解させた後、ろ過による脱水で固形分を分離し、水洗を繰り返すことで精製を行った後、８０℃で２４時間乾燥することで、樹脂粒子（１）を得た。

結果を表１に示した。

[0128] ［実施例２］

ＳＡ９０００を４０ｇ、Ｓｔを３１６．８ｇ、ＤＶＢ－８１０を４３．２ｇに変更した以外は、実施例１と同様に行い、樹脂粒子（２）を得た。

さらに、得られた樹脂粒子（２）：０．４２５ｇと、酢酸エチル：８．３ｇと、溶剤可溶型ポリイミドＫＰＩ－ＭＸ３００Ｆ（河村産業株式会社製）：１．７ｇを、遊星撹拌脱泡機（ＫＵＲＡＢＯ株式会社製、「マゼルスターＫＫ－２５０」）を用いて脱泡撹拌し、評価用混合物を作製した。

得られた評価用混合物を厚み５ｍｍのガラス板にウエット厚２５０μｍに設定したアプリケーターを用いて塗工した後、６０℃で３０分、９０℃にて

１０分、１５０℃にて３０分、２００℃にて３０分加熱することで、酢酸エチルを除去し、その後、室温下まで冷却することで、樹脂粒子（２）を含むフィルムを得た。

結果を表１に示した。

[0129] ［実施例３］

ＳＡ９０００を８０ｇ、Ｓｔを２７９．２ｇ、ＤＶＢ－８１０を４０．８ｇに変更した以外は、実施例１と同様に行い、樹脂粒子（３）を得た。

結果を表１に示した。

[0130] ［実施例４］

ＳＡ９０００を１２０ｇ、Ｓｔを２４６．４ｇ、ＤＶＢ－８１０を３３．６ｇに変更した以外は、実施例１と同様に行い、樹脂粒子（４）を得た。

結果を表１に示した。

[0131] ［実施例５］

ＳＡ９０００：４０ｇ、Ｓｔ：３２０ｇ、ＤＶＢ－８１０：４０ｇ、チオール化合物としてドデカンチオール：２ｇ、重合開始剤としてのＬＰＯ（商品名「パーロイルＬ」、日油株式会社製）：５．２ｇ、過酸化ベンゾイル：１．６ｇを混合し、油相を作製した。

ピロリン酸マグネシウム２．２重量％水分散液：１２８０ｇにラウリル硫酸ナトリウム：１．２ｇを溶解し、水相を作製した。

水相に油相を加え、ＴＫホモミキサーを用いて回転数８３００ｒｐｍにて５分間分散させて、懸濁液を作製した後に、高圧乳化機ＮＶＲ（吉田機械興行社製、型式「ＥＭ０５５－Ｐ２０－０６００－Ｅｘｐ」）を用いて、入口処理圧１７ＭＰａおよび出口圧力１ＭＰａの条件で乳化処理させ、水相中に油相の液滴が分散した分散液を作製した。得られた分散液を７５℃で３時間加熱後、重合器の内部温度を１１０℃に昇温（二次昇温）し、１１０℃で３時間撹拌することによって、重合反応を完了させた。得られたスラリーに塩酸を加え、ピロリン酸マグネシウムを分解させた後、ろ過による脱水で固形分を分離し、水洗を繰り返すことで精製を行った後、８０℃で２４時間乾燥

することで、樹脂粒子（５）を得た。

さらに、得られた樹脂粒子（５）：０．４２５ｇと、酢酸エチル：８．３ｇと、溶剤可溶型ポリイミドＫＰＩ－ＭＸ３００Ｆ（河村産業株式会社製）：１．７ｇを、遊星撹拌脱泡機（ＫＵＲＡＢＯ株式会社製、「マゼルスターＫＫ－２５０」）を用いて脱泡撹拌し、評価用混合物を作製した。

得られた評価用混合物を厚み５ｍｍのガラス板にウエット厚２５０μｍに設定したアプリケーターを用いて塗工した後、６０℃で３０分、９０℃にて１０分、１５０℃にて３０分、２００℃にて３０分加熱することで、酢酸エチルを除去し、その後、室温下まで冷却することで、樹脂粒子（５）を含むフィルムを得た。

結果を表１に示した。

[0132] ［実施例６］

ＳＡ９０００：８０ｇ、Ｓｔ：２８０ｇ、ＤＶＢ－８１０：４０ｇ、チオール化合物としてドデカンチオール：２ｇ、酸化防止剤としてＩｒｇａｎｏｘ１０１０（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）：２ｇ、重合開始剤としてのＶ－６５：４ｇ、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）：１．２ｇを混合し、油相を作製した。

ピロリン酸マグネシウム２．２重量％水分散液：１２８０ｇにラウリル硫酸ナトリウム：１．２ｇを溶解し、水相を作製した。

水相に油相を加え、ＴＫホモミキサーを用いて回転数８３００ｒｐｍにて５分間分散させて、懸濁液を作製した後に、高圧乳化機ＮＶＲ（吉田機械興行社製、型式「ＥＭ０５５－Ｐ２０－０６００－Ｅｘｐ」）を用いて、入口処理圧１７ＭＰａおよび出口圧力１ＭＰａの条件で乳化処理させ、水相中に油相の液滴が分散した分散液を作製した。得られた分散液を６０℃で２時間加熱後、重合器の内部温度を９０℃に昇温（二次昇温）し、９０℃で２時間撹拌することによって、重合反応を完了させた。得られたスラリーに塩酸を加え、ピロリン酸マグネシウムを分解させた後、ろ過による脱水で固形分を分離し、水洗を繰り返すことで精製を行った後、８０℃で２４時間乾燥する

ことで、樹脂粒子（６）を得た。

結果を表１に示した。

[0133] ［実施例７］

エーテル構造を有する化合物としての反応性低分子量ポリフェニレンエーテル「ＯＰＥ-２Ｓｔ」（三菱瓦斯化学株式会社製）：１６０ｇ、Ｓｔ：１９６．８ｇ、ＤＶＢ－８１０：４３．２ｇ、重合開始剤としてのパーロイルＬ：４ｇ、過酸化ベンゾイル：１．６ｇを混合し、油相を作製した。

ピロリン酸マグネシウム２．２重量％水分散液：１０７５ｇにラウリル硫酸ナトリウム：０．４ｇを溶解し、水相を作製した。

水相に油相を加え、ＴＫホモミキサー（プライミクス社製）を用いて回転数８３００ｒｐｍにて５分間分散させて、懸濁液を作製した。得られた懸濁液を７０℃で５時間加熱後、重合器の内部温度を１０５℃に昇温（二次昇温）し、１０５℃で２時間撹拌することによって、重合反応を完了させた。得られたスラリーに塩酸を加え、ピロリン酸マグネシウムを分解させた後、ろ過による脱水で固形分を分離し、水洗を繰り返すことで精製を行った後、８０℃で２４時間乾燥することで、樹脂粒子（７）を得た。

結果を表１に示した。

[0134] ［実施例８］

ドデカンチオールを使用しなかったこと以外は、実施例５と同様に行い、樹脂粒子（８）を得た。

結果を表１に示した。

[0135] ［比較例１］

スチレン（Ｓｔ）：３５６．８ｇ、ジビニルベンゼン（ＤＶＢ）（商品名「ＤＶＢ－８１０」、日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社製、ＤＶＢ８１％含有品、残りの１９％はエチルビニルベンゼン（ＥＶＢ））：４３．２ｇ、重合開始剤としての２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（商品名「Ｖ－６５」、富士フイルム和光純薬株式会社製）：４ｇ、過酸化ベンゾイル：１．０８ｇを混合し、油相を作製した。

ピロリン酸マグネシウム２．２重量％水分散液：１０７５ｇにラウリル硫酸ナトリウム：０．４ｇを溶解し、水相を作製した。

水相に油相を加え、ＴＫホモミキサー（プライミクス社製）を用いて回転数８３００ｒｐｍにて５分間分散させて、懸濁液を作製した。得られた懸濁液を５５℃で５時間加熱後、重合器の内部温度を１０５℃に昇温（二次昇温）し、１０５℃で２時間撹拌することによって、重合反応を完了させた。得られたスラリーに塩酸を加え、ピロリン酸マグネシウムを分解させた後、ろ過による脱水で固形分を分離し、水洗を繰り返すことで精製を行った後、８０℃で２４時間乾燥することで、樹脂粒子（Ｃ１）を得た。

さらに、得られた樹脂粒子（Ｃ１）：０．４２５ｇと、酢酸エチル：８．３ｇと、溶剤可溶型ポリイミドＫＰＩ－ＭＸ３００Ｆ（河村産業株式会社製）：１．７ｇを、遊星撹拌脱泡機（ＫＵＲＡＢＯ株式会社製、「マゼルスターＫＫ－２５０」）を用いて脱泡撹拌し、評価用混合物を作製した。

得られた評価用混合物を厚み５ｍｍのガラス板にウエット厚２５０μｍに設定したアプリケーターを用いて塗工した後、６０℃で３０分、９０℃にて１０分、１５０℃にて３０分、２００℃にて３０分加熱することで、酢酸エチルを除去し、その後、室温下まで冷却することで、樹脂粒子（Ｃ１）を含むフィルムを得た。

結果を表１に示した。

[0136] ［比較例２］

ＳＡ９０００を４０ｇ、Ｓｔを３６０ｇに変更し、ＤＶＢ－８１０を使用しなかった以外は、実施例１と同様に行い、樹脂粒子（Ｃ２）を得た。

結果を表１に示した。

[0137]

[表1]

				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
油相	モノマー組成物	化合物A	SA9000 (g)	20	40	80	120	40	80	—	40
			OPE-2St (g)	—	—	—	—	—	—	160	—
		モノマーM	芳香族系 単官能モノマーm1 St (g)	334.4	316.8	279.2	246.4	320	280	196.8	320
				8.7	8.2	7.8	6.4	7.6	7.6	8.2	7.6
			芳香族系 架橋性モノマーm2 DVB-810中のDVB (g)	36.9	35.0	33.0	27.2	32.4	32.4	35.0	32.4
		チオール化合物	ドデカンチオール (g)	—	—	—	—	2.0	2.0	—	—
		酸化防止剤	Irganox1010 (g)	—	—	—	—	—	2.0	—	—
		重合開始剤	V-65 (g)	4	4	4	4	—	4	—	—
			LPO (g)	—	—	—	—	5.2	—	4	5.2
			AIBN (g)	—	—	—	—	—	1.2	—	—
			過酸化ベンゾイル (g)	1.08	1.08	1.08	1.08	1.6	—	1.6	1.6
水相	ピロリン酸マグネシウム 2.2wt%水分散体 (g)			1075	1075	1075	1075	1280	1280	1075	1280
	ラウリル硫酸ナトリウム (g)			0.4	0.4	0.4	0.4	1.2	1.2	0.4	1.2
物性	体積平均粒子径 (μm)			8.8	7.6	8.1	9.1	2.9	3.1	7.3	2.9
	粒子径の変動係数 (%)			32.3	28.4	34.7	33.5	22.3	29.5	33	21.2
	平均円形度			0.98	0.99	0.98	0.98	0.99	0.99	0.98	0.99
	3%重量損失温度 (空気雰囲気) (℃)			318.2	322.3	332.5	335.4	318	328.4	317.5	314
	復元率 (%)			6.4	6.8	6.8	6.7	6.1	5.4	5.3	6
	樹脂粒子の誘電正接			0.0008	0.0009	0.0009	0.0012	0.0008	0.0017	0.0018	0.0006
	フィルムの誘電正接　相対割合 (%)			—	71.9	—	—	68.2	—	—	—
				比較例1	比較例2						
油相	モノマー組成物	化合物A	SA9000 (g)	0	40						
		モノマーM	芳香族系 単官能モノマーm1 St (g)	356.8	360.0						
			DVB-810中のEVB (g)	8.2	0						
			芳香族系 架橋性モノマーm2 DVB-810中のDVB (g)	35.0	0						
		重合開始剤	V-65 (g)	4	4						
			過酸化ベンゾイル (g)	1.08	1.08						
水相	ピロリン酸マグネシウム 2.2wt%水分散体 (g)			1075	1075						
	ラウリル硫酸ナトリウム (g)			0.4	0.4						
物性	体積平均粒子径 (μm)			7.8	8.4						
	粒子径の変動係数 (%)			33.3	35.9						
	平均円形度			0.99	0.98						
	3%重量損失温度 (空気雰囲気) (℃)			264.8	328.7						
	復元率 (%)			4.5	2.1						
	樹脂粒子の誘電正接			0.0011	0.0010						
	フィルムの誘電正接　相対割合 (%)			73.2	—						

産業上の利用可能性

[0138] 本発明の実施形態による樹脂粒子は、半導体材料用などに好適に利用可能である。

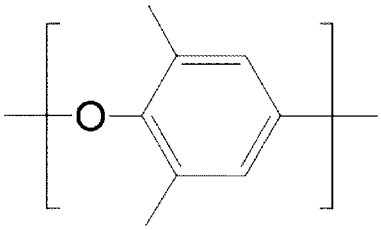
請求の範囲

[請求項1] 式（１）により表されるエーテル構造を有するポリマーＰを含み、

温度２０℃、相対湿度６５％、負荷速度０．７３２ｍＮ／秒、最大荷重９．８１ｍＮ、最小荷重１．９６ｍＮの条件で行った負荷除荷試験によって算出される復元率が４．６％以上である、

樹脂粒子。

[化1]



(1)

[請求項2] 空気雰囲気下において１０℃／分で昇温した際の３％重量損失温度が２７０℃以上である、請求項１に記載の樹脂粒子。

[請求項3] 周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接が０．００４０以下である、請求項１に記載の樹脂粒子。

[請求項4] 体積平均粒子径が０．１μｍ～１００μｍである、請求項１に記載の樹脂粒子。

[請求項5] 粒子径の変動係数が１０％～５０％である、請求項１に記載の樹脂粒子。

[請求項6] 平均円形度が０．９５～１．００である、請求項１に記載の樹脂粒子。

[請求項7] 中実粒子である、請求項１に記載の樹脂粒子。

[請求項8] 前記ポリマーＰが、前記式（１）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物Ａと該化合物Ａと反応するモノマーＭを含むモノマー組成物の重合反応によって得られるポリマーである、請求項１に記載の樹脂粒子。

[請求項9] 前記モノマーＭが、芳香族系単官能モノマーｍ１および芳香族系架

橋性モノマーｍ２を含む、請求項８に記載の樹脂粒子。

[請求項10] 前記モノマー組成物中の前記化合物Ａの含有割合が、０．１重量％以上６０重量％未満である、請求項８に記載の樹脂粒子。

[請求項11] 前記モノマーＭ中の前記芳香族系単官能モノマーｍ１の含有割合が、５０重量％～９９重量％である、請求項９に記載の樹脂粒子。

[請求項12] 前記モノマーＭ中の前記芳香族系架橋性モノマーｍ２の含有割合が、１重量％～５０重量％である、請求項９に記載の樹脂粒子。

[請求項13] 前記モノマー組成物中、前記化合物Ａに対する前記芳香族系架橋性モノマーｍ２の含有割合が、該化合物Ａを１００重量部としたときに、該芳香族系架橋性モノマーｍ２の量が、１重量部～１０００重量部である、請求項９に記載の樹脂粒子。

[請求項14] 前記モノマー組成物中に、該モノマー組成物１００重量部に対して５重量部以下のチオール化合物を含む、請求項８に記載の樹脂粒子。

[請求項15] 半導体部材用である、請求項１に記載の樹脂粒子。

[請求項16] 請求項１５に記載の樹脂粒子を含む、半導体部材用樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/025827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/12(2006.01)i; ***C08F 246/00***(2006.01)i; ***C08F 283/08***(2006.01)i; ***C08F 290/06***(2006.01)i; ***C08G 65/38***(2006.01)i; ***C08L 51/08***(2006.01)i; ***C08L 71/12***(2006.01)i
FI: C08J3/12 Z CER; C08L71/12; C08L51/08; C08F283/08; C08F246/00; C08F290/06; C08G65/38

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)

C08J3/12; C08F246/00; C08F283/08; C08F290/06; C08G65/38; C08L51/08; C08L71/12

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-170810 A (ENICHEM SPA) 02 July 1990 (1990-07-02) entire text, in particular, claims, examples	1-16
A	JP 2014-529672 A (SAUDI BASIC INDUSTRIES CORP.) 13 November 2014 (2014-11-13) entire text, in particular, claims, examples	1-16
A	WO 2016/039357 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 17 March 2016 (2016-03-17) entire text, in particular, claims	1-16
A	WO 2022/210893 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06) entire text	1-16
A	WO 2022/131128 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 23 June 2022 (2022-06-23) entire text	1-16
A	WO 2022/131127 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 23 June 2022 (2022-06-23) entire text	1-16

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 September 2024	**01 October 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/025827

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2023/157597 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 24 August 2023 (2023-08-24) entire text	1-16
E, A	WO 2024/172129 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 22 August 2024 (2024-08-22) entire text	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/025827

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2-170810 A	02 July 1990	EP 366183 A2 entire text, in particular, claims, examples IT 8822451 A	
JP 2014-529672 A	13 November 2014	US 2014/0221511 A1 entire text, in particular, claims, examples WO 2013/034276 A1 EP 2753657 A1 AU 2012306695 A CA 2845862 A CN 103814070 A KR 10-2014-0074897 A BR 112014005274 A	
WO 2016/039357 A1	17 March 2016	US 2017/0260342 A1 entire text, in particular, claims EP 3192815 A1 KR 10-2017-0036782 A CN 106795226 A TW 201615733 A	
WO 2022/210893 A1	06 October 2022	US 2024/0158553 A1 entire text EP 4317224 A1 KR 10-2023-0159449 A	
WO 2022/131128 A1	23 June 2022	US 2024/0059847 A1 entire text EP 4265648 A1 CN 116635433 A KR 10-2023-0104261 A TW 202231693 A	
WO 2022/131127 A1	23 June 2022	US 2023/0391900 A1 entire text EP 4265647 A1 CN 116583544 A KR 10-2023-0104260 A TW 202231714 A	
WO 2023/157597 A1	24 August 2023	TW 202340271 A	
WO 2024/172129 A1	22 August 2024	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/025827

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J 3/12(2006.01)i; C08F 246/00(2006.01)i; C08F 283/08(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08G 65/38(2006.01)i; C08L 51/08(2006.01)i; C08L 71/12(2006.01)i
FI: C08J3/12 Z CER; C08L71/12; C08L51/08; C08F283/08; C08F246/00; C08F290/06; C08G65/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J3/12; C08F246/00; C08F283/08; C08F290/06; C08G65/38; C08L51/08; C08L71/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2-170810 A (エニーヘム・エセ・ピ・ア) 02.07.1990 (1990-07-02) 文献全体、特に特許請求の範囲、実施例	1-16
A	JP 2014-529672 A (サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション) 13.11.2014 (2014-11-13) 文献全体、特に特許請求の範囲、実施例	1-16
A	WO 2016/039357 A1 (積水化成品工業株式会社) 17.03.2016 (2016-03-17) 文献全体、特に請求の範囲	1-16
A	WO 2022/210893 A1 (積水化成品工業株式会社) 06.10.2022 (2022-10-06) 文献全体	1-16
A	WO 2022/131128 A1 (積水化成品工業株式会社) 23.06.2022 (2022-06-23) 文献全体	1-16
A	WO 2022/131127 A1 (積水化成品工業株式会社) 23.06.2022 (2022-06-23) 文献全体	1-16

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
19.09.2024	01.10.2024

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

権限のある職員（特許庁審査官）
大村　博一　4F 3973
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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
P, A	WO 2023/157597 A1 (積水化成品工業株式会社) 24.08.2023 (2023-08-24) 文献全体	1-16
E, A	WO 2024/172129 A1 (積水化成品工業株式会社) 22.08.2024 (2024-08-22) 文献全体	1-16

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/025827

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2-170810 A	02.07.1990	EP 366183 A2 文献全体、特に特許請求の範囲、実施例 IT 8822451 A	
JP 2014-529672 A	13.11.2014	US 2014/0221511 A1 文献全体、特に特許請求の範囲、実施例 WO 2013/034276 A1 EP 2753657 A1 AU 2012306695 A CA 2845862 A CN 103814070 A KR 10-2014-0074897 A BR 112014005274 A	
WO 2016/039357 A1	17.03.2016	US 2017/0260342 A1 文献全体、特に特許請求の範囲 EP 3192815 A1 KR 10-2017-0036782 A CN 106795226 A TW 201615733 A	
WO 2022/210893 A1	06.10.2022	US 2024/0158553 A1 文献全体 EP 4317224 A1 KR 10-2023-0159449 A	
WO 2022/131128 A1	23.06.2022	US 2024/0059847 A1 文献全体 EP 4265648 A1 CN 116635433 A KR 10-2023-0104261 A TW 202231693 A	
WO 2022/131127 A1	23.06.2022	US 2023/0391900 A1 文献全体 EP 4265647 A1 CN 116583544 A KR 10-2023-0104260 A TW 202231714 A	
WO 2023/157597 A1	24.08.2023	TW 202340271 A	
WO 2024/172129 A1	22.08.2024	（ファミリーなし）	