

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4951908号
(P4951908)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int. Cl. F I
C O 4 B 35/626 (2006.01) C O 4 B 35/00 A
C O 1 G 9/02 (2006.01) C O 1 G 9/02 A

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-271955 (P2005-271955)	(73) 特許権者	000000206
(22) 出願日	平成17年9月20日 (2005. 9. 20)		宇部興産株式会社
(65) 公開番号	特開2007-84354 (P2007-84354A)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(43) 公開日	平成19年4月5日 (2007. 4. 5)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成20年6月20日 (2008. 6. 20)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 亜鉛の炭酸塩、水酸化物、硫酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物、アルコキシドから選ばれた1種以上の亜鉛化合物と、オキシカルボン酸またはポリアミノキレート剤とを反応させて亜鉛の錯体を生成し、さらにポリオールと重合反応させて亜鉛錯体重合体からなる前駆体高分子を生成する工程と、

(b) 前記前駆体高分子を、前記前駆体高分子を室温付近では溶解しないが沸点付近に加熱すると溶解する溶媒と混合し加熱することで溶解させた後、その溶液を冷却することで前記前駆体高分子を析出させ、該析出物を濾別することで、球状前駆体高分子の微粒子を得る工程と、

(c) 前記球状前駆体高分子の微粒子を不活性ガス中或いは酸素を含む雰囲気中で焼成して、真球度が0.9~1.0の範囲、平均粒子径が50~100,000nmの範囲、粒子径変動係数(CV値)が20%以下である、球状の亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子を製造する工程とを有することを特徴とする球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体封止材用のフィラー、或いは機械部品や電子部品製造のための焼結用原料等に有用な、高純度で単分散の球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

亜鉛酸化物又は酸炭化物などのセラミックス粉末を半導体封止材のフィラー、或いは機械部品や電子部品製造のための焼結用原料等に用いる場合、出発原料であるセラミックス粉末の純度が製品の性能に影響を与えることは周知の通りである。しかし、純度のみではなく原料粉末の粒子形状、粒度分布、凝集の程度といった物性もセラミックスを使用する製品の性能に大きな影響を与える。

【0003】

近年、電子機器の小型軽量化、高性能化の動向に対応して、デバイスの複雑化、半導体パッケージの小型化、薄型化、狭ピッチ化がますます加速している。また、その実装方法も配線基板等への高密度実装に好適な表面実装が主流になりつつある。このように半導体封止材料においても高性能化、特に耐半田耐熱性、耐湿性、低熱膨張性、機械的特性、電気絶縁性等の機能向上が要求されている。これらの要求を満たすために、エポキシ樹脂に上記の特性を有する無機質粉末をフィラーとして充填した半導体封止材料が一般的に使用されている。この半導体封止材料に充填される無機質粉末は半田耐熱性、耐湿性、低熱膨張、機械的強度向上の観点から、エポキシ樹脂に高充填されることが望ましい。より小型化、薄型化していく電子部品の半導体封止材料には、フィラーを高充填しても流動性、成形性を損なわないことが求められる。このためには、フィラーは球形で適当な粒度分布を持ち、且つ凝集が少ないことが好ましい。

【0004】

セラミックス粉末を成形、焼結してセラミックス焼結体を得るに際して、出発原料であるセラミックス粉末の純度が、セラミックス焼結体の特性に大きな影響を与えることは周知の通りである。しかし、純度のみではなくセラミックス粉末の粒子形状、粒子サイズ、比表面積、凝集の程度といった物性もセラミックス焼結体の特性に大きな影響を与える。例えば、粒子形状については、一般に球形であることが望ましい。即ち、インゴットの粉砕等で調製された粉末は粒子形状に異方性があるので、一般的には球形から形がずれてくると成形体の相対密度が低くなるとともに、密度の不均質が生じる。このような成形体を焼結しても、焼結体の密度が上がらないばかりか、焼結時の収縮に異方性が生じ、反りや割れが起こる。

【0005】

真球度の高いセラミックス微粒子を得る方法は、転動造粒法、噴霧乾燥法、火炎溶融法等がある。転動造粒法とは、回転皿・回転円筒・回転円錐形状のドラムに、液体バインダーを混ぜて回転運動をさせ、大きな造粒物を排出させ、小さな造粒物を得る方法である。転動造粒法は比較的多量に粉末を得ることができるが、焼結に適したミクロンサイズ以下の微粒子を得ることは難しい。また、壁面からの不純物の混入やバインダーの残留等の問題もあり、高純度のミクロンサイズの粉末を得るのには適さない。

【0006】

噴霧乾燥法は、一般に高温気流中にスラリー等の液状物を噴霧して高速で乾燥させて微粒子を得る方法である。多量の微粒子を製造することができるが、焼結に適したミクロンサイズ以下の微粒子を得ることが難しいことと、粒子が多孔質になりやすいこと、凝集が起こりやすいこと等の問題がある。

【0007】

火炎溶融法は、原料粉末を高温の火炎中に供給し、溶融した液滴を冷却して捕集して微粒子を得る方法であり、球状の微粒子を得るのには適しているといえる。しかしながら、高温の火炎を使用することから火炎温度が上がりすぎると溶融塊ができる、或いはパーナーの閉塞が起こるといった問題があり、安定製造が難しい。さらに、壁面からの不純物の混入や低沸点組成物の揮発による組成ズレが起こることがあり、高純度の粉末を得る上で最適であるとはいえない。また、溶融火炎法はシリカ、アルミナ、ムライトのような酸化物セラミックスを得るためには好適であるが、非酸化物セラミックスを得るには適さないし、炭化ケイ素セラミックスのように明確な融点を示さない材料に適用することは難しい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

半導体封止材用のフィラー、或いは機械部品や電子部品製造のための焼結用原料等に有用な、高純度で単分散の球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子とその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、高純度で単分散の球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子の製造方法を鋭意研究していく中で、亜鉛化合物と、オキシカルボン酸またはポリアミノキレート剤とを反応させて亜鉛の錯体を生成し、これをポリオールと重合反応させて得られる亜鉛錯体重合体からなる前駆体高分子を加熱した溶媒に溶解させた後、冷却させることで球状の亜鉛錯体重合体からなる前駆体高分子微粒子を析出させ、それを不活性ガス中、或いは酸素を含む雰囲気中で焼成することにより、平均粒径が50～100，000nmの範囲で、且つ真球度が0.9～1.0の範囲にあり、粒子径変動係数(CV値)が20%以下である、高純度で単分散の球状の亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子が得られることを見出した。即ち、本発明は半導体封止材用のフィラー、或いは機械部品や電子部品製造のための焼結用原料等に有用な、高純度で単分散の球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子の製造方法に関する。

10

【0010】

【0011】

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば半導体封止材用のフィラー、或いは機械部品や電子部品製造のための焼結用原料等に有用な、高純度で単分散の球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子を大量に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明で製造される球状亜鉛酸化物微粒子は、半導体封止材用のフィラー、或いは機械部品や電子部品製造のための焼結用原料等に有用である。

【0014】

また、さらに本発明で製造される球状セラミックス微粒子として、焼成雰囲気中の酸素分圧を制御することにより、上記亜鉛酸化物中に炭素を残した $Zn_xC_yO_z$ 組成の球状亜鉛酸炭化物微粒子を製造することができる。

30

【0015】

本発明の球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子は、下記の工程から製造される。

(a) 亜鉛化合物とオキシカルボン酸またはポリアミノキレート剤とを反応させて亜鉛の錯体とし、さらにポリオールと重合反応させて亜鉛錯体重合体を製造して、亜鉛錯体重合体からなる前駆体高分子を製造する。

(b) 前駆体高分子を貧溶媒と混合し加熱することで溶解させた後、この溶液を冷却することで前駆体高分子を析出させ、析出物を濾別することで球状前駆体高分子の微粒子を得る工程。

40

(c) 球状前駆体高分子の微粒子を不活性ガス中或いは酸素を含む雰囲気中で焼成して、真球度が0.9～1.0の範囲、平均粒子径が50～100，000nmの範囲、粒子径変動係数(CV値)が20%以下である、球状の亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子を製造する工程。

【0016】

以下に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0017】

微粒子製造第1工程(a)は最終製品である球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子を構成する前駆体亜鉛錯体高分子を製造する工程である。

50

【 0 0 1 8 】

前駆体高分子に含まれる亜鉛イオンは、前駆体高分子の主鎖を構成するものでも、前駆体高分子の配位子に配位したものでよく、亜鉛イオンが前駆体高分子の中で分相することなく均一に分布していればよい。前駆体高分子の亜鉛イオンの含有量は20重量%以上であることが好ましい。20重量%以下であると、焼成したときに球形である前駆体高分子の形を保持できなくなるばかりか、亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子の収率が低くなりコスト高になる。

【 0 0 1 9 】

前駆体高分子の製造方法は錯体重合法を用いる。前駆体高分子の取り扱いが容易であることや原料コストが安いこと等の利点がある。

10

【 0 0 2 0 】

錯体重合法により前駆体高分子を得る方法は、特開平6 - 1 1 5 9 3 4号公報に記載の方法を採用することができる。具体的には、亜鉛を含む原料化合物とクエン酸などのオキシカルボン酸またはポリアミノキレート剤、及びエチレングリコールなどのポリオールを混合した水溶液を110以上の所定の温度で加熱してエステル化反応させ、溶液中で金属錯体の重合体を形成させることにより、高純度で、且つ金属イオンレベルで均一な元素配列を有する均質な前駆体高分子を製造する方法である。

【 0 0 2 1 】

特開平6 - 1 1 5 9 3 4号公報の記載によれば、目的の酸化物を形成する亜鉛は、炭酸、水酸化物、硫酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物、アルコキシドから選ばれた1種以上の形で供給され、亜鉛錯体とされる。このときの配位子としては、オキシカルボン酸またはポリアミノキレート剤が用いられる。この錯体形成反応は、溶媒中で行われる。溶媒としては、種々の液体が使用可能であるが、水またはアルコールが好ましい。

20

【 0 0 2 2 】

オキシカルボン酸としては、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、タルトロン酸、グリセリン酸、オキシ酪酸、ヒドロアクリル酸、乳酸、グリコール酸などが好ましく用いられるが、クエン酸は特に好ましい。

【 0 0 2 3 】

ポリアミノキレート剤としては、エチレンジアミンテトラ酢酸、トランス - 1, 2 - シクロヘキサジアミンテトラ酢酸、グリコールエーテルジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、ニトリロトリ酢酸、テトラエチレンペンタミンヘプタ酢酸、N - (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン - N, N', N' - トリ酢酸、エチレンジアミン - N, N, N', N' - テトラプロピオニル酸、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが好ましく用いられる。

30

【 0 0 2 4 】

この亜鉛錯体は、次にグリコールと重合化させ、錯体重合体とする。グリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール等が好ましく用いられるが、エチレングリコールは特に好ましい。

【 0 0 2 5 】

グリコールの量は亜鉛元素の全モル数に対して、2 ~ 200倍のモル数、望ましくは10 ~ 30倍が好ましい。グリコールが2倍モルより少ない場合は、重合化反応が起こりにくく錯体重合体を形成しないおそれがあるので好ましくない。200倍モルより多くなる場合は、それ以上グリコール添加の効果が増大せず、コストが増大するので好ましくない。

40

【 0 0 2 6 】

重合は、亜鉛錯体の溶液にグリコールを加えて加熱することにより行う。この熱処理は、2段階で行うことが好ましい。まず、第1段階で溶媒を加熱除去する。このときの温度は、40 ~ 190、さらに望ましくは110 ~ 140程度が好ましい。溶媒の除去温度が40より低い場合は、除去に時間を要するので好ましくない。溶媒の除去温度が1

50

90 より高い場合は、グリコールが早く蒸発して所望の錯体重合体が形成されないおそれがあるので好ましくない。

【0027】

第2段階でこのコロイドをさらに加熱するとエステル化により重合が起こる。このときの重合化の温度は、100～300、さらに望ましくは140～190程度が好ましい。この温度が100より低い場合は、エステル化反応が進行しないおそれがあるので好ましくない。この温度が300より高い場合は、エステル化反応が局部的に進行して、不均一になるおそれがあるので好ましくない。

【0028】

微粒子製造の第2工程(b)は、亜鉛錯体重合体からなる前駆体高分子を貧溶媒と混合し加熱することで溶解させた後、この溶液を冷却することで前駆体高分子を析出させ、析出物を濾別することで球状前駆体高分子の微粒子を得る工程であり、いわゆる冷却晶析による微粒子析出現象を利用する。

【0029】

本発明で使用できる貧溶媒は、室温付近では前駆体高分子を溶解できないが、貧溶媒の沸点付近に加熱することによって溶解することができるという特性をもつ溶媒である。つまり、加熱-冷却を繰り返すことにより、前駆体高分子を溶解-析出できる溶媒であれば良い。溶媒としては、水、n-ブタノール、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、酢酸エチル、メチルエチルケトン、炭酸ジエチル、メタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、メタノール、N,N-ジメチルホルムアミド、酢酸ブチル、アセトン、イソプロピルエーテル、アセトニトリル、炭酸ジメチル等から、第1工程で製造した前駆体亜鉛錯体高分子を室温付近では溶解できないが、溶媒の沸点付近に加熱することによって溶解することができる特性をもつ溶媒を、適宜の方法で選択して使用する。または、これらの2種以上を組み合わせたものも使用できる。しかし、本発明で使用される溶媒は、ここの列挙した溶媒に限定されるものではない。

【0030】

本発明で使用する晶析装置は特に限定されるものではないが、効率的に微粒子を形成し濾過操作で効率的に微粒子を回収することが可能な攪拌型の晶析装置が好ましい。本発明では冷却操作により前駆体高分子微粒子を析出させるのであるが、冷却方法は自己蒸発、外部循環冷却、ジャケット冷却を採用することができるが、攪拌条件や微粒子の付着などを考慮するとジャケット冷却が好ましい。

【0031】

晶析槽の攪拌翼はパドル翼、プロペラ翼、タービン翼、マックスブレンド翼、フルゾーン翼、カネカ翼、H翼、アンカー翼などを使用することができる。晶析で得られる前駆体高分子の粒度分布は前駆体高分子溶液の温度や濃度の均質性に依存する。また、晶析した前駆体高分子微粒子の形状は界面張力により球形になる。粒径分布を小さくするためには強く攪拌した方が良いが、攪拌のせん断応力が大きくなりすぎると析出した前駆体高分子の合体や破壊が起こり、真球度が低下してしまう。高い真球度を保ちつつ効率よく溶液を攪拌するためには、マックスブレンド翼やフルゾーン翼で攪拌することが好ましい。

【0032】

冷却晶析により得られる前駆体高分子微粒子の粒径は、前駆体高分子溶液の冷却速度により制御することができる。晶析現象は極簡単に言えば、過飽和溶液中での核発生現象と核成長現象の組合せである。小さな微粒子を得る場合には冷却速度を速くすると過飽和度が大きくなり核発生数が大きくなって粒子の成長が抑制されることで小粒子が得られる。一方、大粒径の微粒子を得る場合には冷却速度を小さくすることで過飽和度が小さくなり核発生数が小さくなって粒子の成長が促進されることで大粒子が得られる。また、核が発生する時点において溶液の温度を一定に保つ操作を加えることにより、過飽和度を小さくする方法も有効である。温度を一定にする保持する時間は通常1～100分間である。保持時間は1分程度でも効果があるが、より効果的に粒子径を大きくするためには保持時間

10

20

30

40

50

を30分以上にすることが好ましい。冷却晶析法では50～10,000nmの前駆体高分子微粒子を得ることができる。

【0033】

また、本発明で使用できるもうひとつの晶析装置の例として、マイクロリアクタ法も採用することができる。マイクロリアクタにも種々のタイプがあるが、ここでは一例として二重管マイクロリアクタ法について説明する。

【0034】

二重管マイクロリアクタとは内径2mm程度の外管の内部に内径0.5mm程度の内管を挿入したもので、内管から前駆体高分子の良溶媒溶液を外管から貧溶媒を流すことにより、両液の混合部分で前駆体高分子の微粒子を析出させるものである。両液の混合部分を層流混合状態に保つことにより、単分散で真球状の微粒子を得ることができる。前駆体溶液と貧溶媒の比で制御することにより、100～100,000nmの前駆体高分子微粒子を得ることができる。

10

【0035】

前駆体高分子微粒子の濾過は公知の手法を採用することができる。例えば、濾過膜を使用する方法では濾過膜の公称孔径は0.1～1μm、好ましくは0.2～0.5μmであり、濾過膜の材質は、特に制限されるものではないが、例えばコロジオン、セロファン、アセチルセルロース、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニリデンフロライド等の有機系の膜、あるいは黒鉛、セラミックス、多孔質ガラス等の無機系の膜が挙げられる。また、実験室規模であればPTFEメンブランフィルター等の濾過材が使用できる。この濾過操作は、減圧または加圧下でおこなうこともできるが、特に制限されるものではない。

20

【0036】

濾過操作で回収された前駆体高分子微粒子は乾燥することで残留溶媒を除去するが、乾燥方法は特に限定されるものではない。例えば、自然乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、凍結乾燥、超臨界乾燥等を採用することができる。

【0037】

微粒子製造第3工程(c)は、球状前駆体亜鉛錯体高分子微粒子を不活性ガス中或いは酸素を含む雰囲気中で焼成する工程である。目的とする球状微粒子が酸化セラミックスの場合は、500～2000の範囲で空気中或いは酸素を含む雰囲気中で焼成することにより得ることができる。目的とする球状微粒子が $Zn_xC_yO_z$ 組成の微粒子の場合、不活性ガス雰囲気か極微量の酸素を含む雰囲気中で500～2000の範囲で焼成することにより得ることができる。なお、焼成装置は特に限定されるものではなく、焼成雰囲気を制御できるものであれば良い。

30

【0038】

本発明では、球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子の真球度を、粒子の最大径(DL)と、これと直交する短径(DS)との比(DS/DL)とした。このような真球度は、まず微粒子の電界放射型走査電子顕微鏡(日立製作所(株)製:S-4200)写真を撮影し、非球状の微粒子が存在しないことを確認した後、任意の微粒子10個についてそれぞれ短径(DS)と最大径(DL)を求め、その比(DS/DL)の平均値を真球度とした。

40

【0039】

球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子の平均粒径と粒径変動は以下のようにして求めた。まず、微粒子の電界放射型走査電子顕微鏡写真(日立製作所(株)製:S-4200)写真を撮影し、この画像の200個についてフェレー径を測定し、この値から平均粒径を求めた。粒径の変動係数(CV値)は、200個の粒子の粒径を用いて次式により求めた。

【0040】

$$CV \text{ 値} (\%) = (\text{粒径標準偏差} (\quad) / \text{平均粒径} (D_n)) \times 100$$

【0041】

【数 1】

$$\text{粒子径標準偏差}(\sigma) = \frac{\sum_{i=1}^n |D_i - D_n|}{(n-1) \times D_n}$$

【0042】

本発明に係る球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子では、平均粒径が50～100,000nmの範囲で、且つ真球度が0.9～1.0の範囲にある。また、粒子径変動係数(CV値)が20%以下である。平均粒径は50～5,000nm、さらに好ましくは50～2,000nmの範囲がより好ましい。真球度は0.94～1.0の範囲にあることがより好ましい。粒子径変動係数(CV値)は16%以下であることがより好ましい。

【0043】

本発明の球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子の平均粒径は、微粒子製造第2工程(b)の条件により制御されるが、球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子の平均粒径が50～100,000nmの範囲であると真球度が高く単分散で凝集のない球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子を得ることができる。一方、平均粒径が50nm未満の場合は粒径が小さすぎて凝集が起こり、単分散の球状微粒子としての特徴を活かすことができなくなる。また、濾過膜の目詰まりなどから濾過が難しくなる。

【0044】

本発明の球状亜鉛酸化物又は酸炭化物微粒子の真球度が0.9より小さい場合、あるいは粒子径変動係数(CV値)が20%を超える場合、小型、薄膜の電子部品等に用いる半導体封止材として使用するときにおける高充填性、流動性や成形性に劣る。また、亜鉛酸化物又は酸炭化物焼結体の原料として使用するときには、成形体の相対密度の低下や密度の不均質が起こり良質の焼結体を得ることができなくなる。

【0045】

以下に、本発明の実施例を示す。

【実施例】

【0046】

実施例1：

塩化亜鉛13.6gをエタノール100mlに溶解させ、それにクエン酸38.4gを添加し、80℃で加熱しながら攪拌して溶解させた。さらに、エチレングリコール12.4gを加え攪拌しながら80～100℃で数時間保持した後、150℃まで温度を上げて重合させ、約50gの金属錯体前駆体高分子を得た。この前駆体高分子50gをキシレン500gと混合し、130℃に加熱して溶解させた。この溶液を静置した状態で1時間で25℃まで冷却し、さらに1時間で5℃まで冷却した。生成した懸濁液を濾過し、約40gの球状亜鉛含有前駆体高分子微粒子を得た。亜鉛含有前駆体高分子微粒子を800℃の大気中で1時間焼成し、球状の酸化亜鉛微粒子を得た。得られた微粒子の平均粒径は1000nmで、真球度が0.95、CV値が15%であった。

【0047】

実施例2：

実施例1で得られた亜鉛含有前駆体高分子微粒子を400℃のアルゴンガス中で1時間焼成した。その結果、 ZnC_xO_y 微粒子が得られた。得られた微粒子の平均粒径は1200nmで、真球度が0.96、CV値が14%であった。

【0048】

比較例1

塩化亜鉛13.6gをエタノール100mlに溶解させ、それにクエン酸38.4gを添加し、80℃で加熱しながら攪拌して溶解させた。さらに、エチレングリコール12.4gを加え攪拌しながら80～100℃で数時間保持した後、180℃まで温度を上げて重合させ、約50gの金属錯体前駆体高分子を得た。この前駆体高分子50gをキシレン500gと混合し、130℃に加熱して溶解させた。この溶液を静置した状態にて1時間

で25℃まで冷却し、さらに1時間で5℃まで冷却したが、微粒子状の前駆体高分子は得られなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 柴田 耕司

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 八尾 滋

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開平06-115934(JP,A)

特開平08-104757(JP,A)

特開平10-195103(JP,A)

特開2000-143621(JP,A)

特開昭64-009853(JP,A)

特開2002-201382(JP,A)

国際公開第2006/082908(WO,A1)

特開2007-112693(JP,A)

山本博志, Hansen溶解度パラメータを使ったポリマーの溶媒探索, 化学工業, 2010年4月号, 62
~69頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00, 35/626

C01B 13/32

C01G 9/00-9/02