



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0078471
(43) 공개일자 2020년07월01일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/12 (2006.01) B32B 15/082 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C08L 27/12 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08J 3/12 (2013.01)
B32B 15/082 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7003997</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년11월13일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년02월11일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/042010</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/098202
국제공개일자 2019년05월23일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2017-221274 2017년11월16일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
에이지씨 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고</p> <p>(72) 발명자
호소다 도모야
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
에이지씨 가부시키키가이샤 나이</p> <p>테라다 다츠야
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
에이지씨 가부시키키가이샤 나이</p> <p>스사 히토시
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
에이지씨 가부시키키가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리어나</p> |
|--|--|

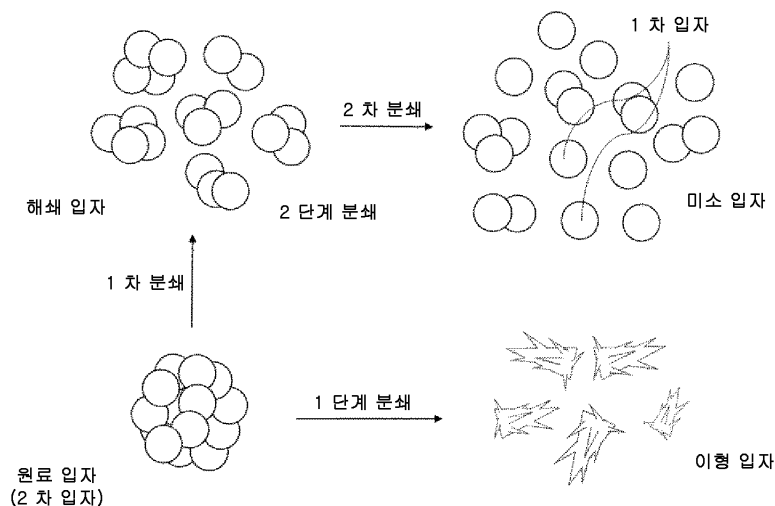
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 수지 파우더의 제조 방법, 수지 파우더 및 적층체의 제조 방법

(57) 요약

입도 분포가 좁은 수지 파우더를 효율적으로 제조할 수 있는 수지 파우더의 제조 방법, 표면의 요철이 억제되며 또한 얇은 수지층을 형성할 수 있는 수지 파우더, 및 이러한 수지 파우더로 형성된 박형 수지층을 갖는 적층체의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 수지 파우더의 제조 방법은, D50 이 10 μm 이상인 열융용성 불소 폴리머를 함유하는 원료 수지체를, 적어도 1 회의 기계적 분쇄 처리에 의해 D50 이 1 ~ 300 μm 가 될 때까지 1 차 분쇄한 후, 제트 밀에 의해 2 차 분쇄하고, 필요에 따라 분급하여, D50 이 0.01 ~ 3 μm 인 수지 파우더를 얻는다. 또한, 얻어진 수지 파우더의 D90 은 2.5 ~ 4 μm 가 바람직하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 27/308 (2013.01)

C08L 27/12 (2013.01)

H05K 1/03 (2019.01)

C08J 2327/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

체적 기준 누적 50 % 직경이 10 μm 이상인, 열용융성 불소 폴리머를 함유하는 원료 수지체를, 적어도 1 회의 기계적 분쇄 처리에 의해 체적 기준 누적 50 % 직경이 1 ~ 300 μm 가 될 때까지 1 차 분쇄한 후, 제트 밀에 의해 2 차 분쇄하고, 필요에 따라 분급하여, 체적 기준 누적 50 % 직경이 0.01 ~ 3 μm 인 수지 파우더를 얻는 것을 특징으로 하는 수지 파우더의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

제조된 상기 수지 파우더의 체적 기준 누적 90 % 직경이 2.5 ~ 4 μm 인, 수지 파우더의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 1 차 분쇄 처리가, 제트 밀에 의한 분쇄를 포함하는 처리인, 수지 파우더의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열용융성 불소 폴리머가, 카르보닐기 함유기, 하이드록시기, 에폭시기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기를 갖는, 수지 파우더의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 열용융성 불소 폴리머가, 상기 관능기를 갖는 단위와, 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 함유하는 불소 폴리머인, 수지 파우더의 제조 방법.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 카르보닐기 함유기 및 상기 하이드록시기 중 적어도 일방이, 상기 열용융성 불소 폴리머에 대한 플라즈마 처리 또는 코로나 처리에 의해 도입된 관능기인, 수지 파우더의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열용융성 불소 폴리머의 용점이 260 ~ 320 $^{\circ}\text{C}$ 인, 수지 파우더의 제조 방법.

청구항 8

열용융성 불소 폴리머를 함유하고, 체적 기준 누적 50 % 직경이 0.01 ~ 3 μm 이고, 또한 체적 기준 누적 90 % 직경이 2.5 ~ 4 μm 인 것을 특징으로 하는 수지 파우더.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

당해 수지 파우더의 입도 분포 곡선에 있어서의 반치전폭이 2.5 μm 이하인, 수지 파우더.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

100 g 의 당해 수지 파우더를, 100 g 의 물에 분산시켜 분산액을 조제했을 때, 그 분산액의 점도가 50 ~ 400 mPa · s 인, 수지 파우더.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

100 g 의 당해 수지 파우더를, 100 g 의 물에 분산시켜 분산액을 조제하고, 그 분산액을 JIS Z 8801-1:2006 의 200 메시 체에 통과시켰을 때, 그 체 위에 잔류하는 잔류물의 양이 3 g 이하인, 수지 파우더.

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

당해 수지 파우더의 유동도가 20 ~ 80 sec/50 g 인, 수지 파우더.

청구항 13

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열용융성 불소 폴리머가, 카르보닐기 함유기, 하이드록시기, 에폭시기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기를 갖는, 수지 파우더.

청구항 14

제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열용융성 불소 폴리머의 용점이 260 ~ 320 °C 인, 수지 파우더.

청구항 15

평판 형상의 기재와, 그 기재 상에 형성되며, 제 8 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 파우더로 형성된 수지층을 갖는 적층체의 제조 방법으로서,

상기 수지 파우더와 액상 매체를 함유하는 액상 조성물을 상기 기재 상에 공급하고 가열하여, 상기 수지층을 얻는, 적층체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 열용융성 불소 폴리머를 함유하는 원료 수지체를 1 차 분쇄한 후, 제트 밀에 의해 2 차 분쇄하는 수지 파우더의 제조 방법, 입도 분포가 좁은 상기 수지의 파우더, 및 이러한 수지 파우더로 형성된 박형 수지층을 갖는 적층체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고주파 신호의 전송용 프린트 배선판에는, 그 전송 특성을 높이는 것을 목적으로 하여, 비유전율 및 유전 정접이 작은 절연 재료가 사용된다. 이러한 절연 재료로서 불소 수지가 알려져 있다. 또한, 전송 특성이 양호한 프린트 배선판을, 기판과, 기판에 접하는 불소 수지를 주성분으로 하는 수지 파우더 (수지 입자 집합체)를 함유하는 수지층과, 수지층에 접하는 금속층을 갖는 금속 적층체로부터 금속층을 패턴 회로로 가공하여 제조하는 방법이 제안되어 있다 (특허문헌 1 참조).

[0003] 최근, 전자 기기를 더 소형으로 하기 위해서, 프린트 배선판에는 가일층의 박형화가 요구되는 경향이 있다. 프린트 배선판을 박형화하기 위해서는, 수지층도 얇게 할 필요가 있다.

[0004] 이 때, 수지 파우더가 비교적 입경이 큰 조대 입자를 함유하고 있으면 (즉, 수지 파우더의 입도 분포가 지나치게 넓으면), 수지층을 얇게 함에 따라 조대 입자의 형상이 반영되어 표면에 요철이 형성되어 쉬워진다. 수

지층의 표면에 요철이 형성되면, 수지층과 패턴 회로 (금속층) 의 접착성이 저하된다. 또한, 요철을 따르기 때문에 패턴 회로가 길어져, 전송 특성이 저하될 우려도 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2016/017801호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 열용융성 불소 폴리머의 원료 수지체를 분쇄 및 분급하여 얻어지는 수지 파우더에 있어서는, 수지 파우더 중에 함유되는 조대 입자의 양을 적게 하기 위해서는, 분쇄 조건이나 분급 조건을 엄격히 하면 된다. 그러나, 이들 조건을 엄격히 하면, 1 회에 분쇄할 수 있는 원료 수지체의 양을 적게 하지 않을 수 없다. 또한, 수지 입자가 피브릴화되기 쉽거나, 분급시에 제거하는 수지 파우더의 양이 많아지거나 한다. 그래서, 수지 파우더의 생산 효율이 저하되어 공업적으로 불리하다.

[0007] 본 발명은, 입도 분포가 좁은 수지 파우더를 효율적으로 제조할 수 있는 수지 파우더의 제조 방법, 표면의 요철이 억제되며 또한 얇은 수지층을 형성할 수 있는 수지 파우더, 및 이러한 수지 파우더로 형성된 박형 수지층을 갖는 적층체의 제조 방법의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 하기의 양태를 갖는다.

[0009] <1> 체적 기준 누적 50 % 직경이 10 μm 이상인, 열용융성 불소 폴리머를 함유하는 원료 수지체를, 적어도 1 회의 기계적 분쇄 처리에 의해 체적 기준 누적 50 % 직경이 1 ~ 300 μm 가 될 때까지 1 차 분쇄한 후, 제트 밀에 의해 2 차 분쇄하고, 필요에 따라 분급하여, 체적 기준 누적 50 % 직경이 0.01 ~ 3 μm 인 수지 파우더를 얻는 것을 특징으로 하는 수지 파우더의 제조 방법.

[0010] <2> 제조된 상기 수지 파우더의 체적 기준 누적 90 % 직경이 2.5 ~ 4 μm 인, <1> 의 제조 방법.

[0011] <3> 상기 1 차 분쇄 처리가, 제트 밀에 의한 분쇄를 포함하는 처리인, <1> 또는 <2> 의 제조 방법.

[0012] <4> 상기 열용융성 불소 폴리머가, 카르보닐기 함유기, 하이드록시기, 에폭시기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기를 갖는, <1> ~ <3> 중 어느 하나의 제조 방법.

[0013] <5> 상기 열용융성 불소 폴리머가, 상기 관능기를 갖는 단위와, 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 함유하는 불소 폴리머인, <4> 의 제조 방법.

[0014] <6> 상기 카르보닐기 함유기 및 상기 하이드록시기 중 적어도 일방이, 상기 열용융성 불소 폴리머에 대한 플라즈마 처리 또는 코로나 처리에 의해 도입된 관능기인, <4> 또는 <5> 의 제조 방법.

[0015] <7> 상기 열용융성 불소 폴리머의 용점이 260 ~ 320 °C 인, <1> ~ <6> 중 어느 하나의 제조 방법.

[0016] <8> 열용융성 불소 폴리머를 함유하고, 체적 기준 누적 50 % 직경이 0.01 ~ 3 μm 이고, 또한 체적 기준 누적 90 % 직경이 2.5 ~ 4 μm 인 것을 특징으로 하는 수지 파우더.

[0017] <9> 당해 수지 파우더의 입도 분포 곡선에 있어서의 반치전폭 (半値全幅) 이 2.5 μm 이하인, <8> 의 수지 파우더.

[0018] <10> 100 g 의 당해 수지 파우더를, 100 g 의 물에 분산시켜 분산액을 조제했을 때, 그 분산액의 점도가 50 ~ 400 mPa·s 인, <8> 또는 <9> 의 수지 파우더.

[0019] <11> 100 g 의 당해 수지 파우더를, 100 g 의 물에 분산시켜 분산액을 조제하고, 그 분산액을 JIS Z 8801-1:2006 의 200 메시 체에 통과시켰을 때, 그 체 위에 잔류하는 잔류물의 양이 3 g 이하인, <8> ~ <10> 중 어느 하나의 수지 파우더.

- [0020] <12> 당해 수지 파우더의 유동도가 20 ~ 80 sec/50 g 인, <8> ~ <11> 중 어느 하나의 수지 파우더.
- [0021] <13> 상기 열용융성 불소 폴리머가, 카르보닐기 함유기, 하이드록시기, 에폭시기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기를 갖는, <8> ~ <12> 중 어느 하나의 수지 파우더.
- [0022] <14> 상기 열용융성 불소 폴리머의 용점이 260 ~ 320 °C 인, <8> ~ <13> 중 어느 하나의 수지 파우더.
- [0023] <15> 평판 형상의 기재와, 그 기재 상에 형성되며, <8> ~ <14> 중 어느 하나의 수지 파우더로 형성된 수지층을 갖는 적층체의 제조 방법으로서,
- [0024] 상기 수지 파우더와 액상 매체를 함유하는 액상 조성물을 상기 기재 상에 공급하고 가열하여, 상기 수지층을 얻는, 적층체의 제조 방법.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따르면, 입도 분포가 좁은 수지 파우더를 효율적으로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 수지 파우더에 따르면, 표면의 요철이 억제되며 또한 얇은 수지층을 형성할 수 있다.
- [0026] 이러한 수지층을 갖는 적층체는, 박형이며, 표면의 요철이 억제되어, 프린트 배선판으로서 사용할 경우에는, 패턴 회로와 수지층의 접착성이 높고, 전송 특성도 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1 은, 분쇄 과정에 있어서의 수지 파우더의 입경 및 형상의 변화를 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 명세서 및 청구 범위에서의 이하의 용어 정의는, 하기와 같다.
- [0029] 「열용융성 폴리머」란, 하중 49 N 의 조건하, 폴리머의 용점보다 20 °C 이상 높은 온도에서, MFR 이 0.01 ~ 1000 g/10 분이 되는 상태가 존재하는 폴리머를 의미한다.
- [0030] 「폴리머의 용점」은, 시차 주사 열량 측정 (DSC) 법으로 측정된 폴리머의 용해 피크의 최대값에 대응되는 온도를 의미한다.
- [0031] 「폴리머의 MFR」은, JIS K 7210-1:2014 (대응 국제 규격 ISO 1133-1:2011) 에 규정된 멜트 매스 플로 레이트이다.
- [0032] 「점도」는, B 형 점도계를 사용하여, 실온하 (25 °C) 에서 회전수가 30 rpm의 조건하에서 측정되는 값이다. 측정을 3 회 반복하여, 3 회분의 측정값의 평균값으로 한다.
- [0033] 수지 파우더의 「체적 기준 누적 50 % 직경 (D50)」은, 레이저 회절·산란법에 의해 수지 파우더의 입도 분포를 측정하고, 수지 파우더의 전체 체적을 100 % 로 하여 누적 커브를 구하고, 그 누적 커브 상에서 누적 체적이 50 % 가 되는 점의 입자 직경이다.
- [0034] 수지 파우더의 「체적 기준 누적 90 % 직경 (D90)」은, 레이저 회절·산란법에 의해 수지 파우더의 입도 분포를 측정하고, 수지 파우더의 전체 체적을 100 % 로 하여 누적 커브를 구하고, 그 누적 커브 상에서 누적 체적이 90 % 가 되는 점의 입자 직경이다.
- [0035] 「반치전폭」이란, 수지 파우더의 입도 분포 곡선에 있어서, 피크의 높이 (최대값) 의 절반 높이에 있어서의 피크의 폭이다.
- [0036] 수지 파우더의 「유동도」란, JIS Z 2502:2012 에 규정된 「금속 분말의 유동성 시험 방법」에 준거하여 측정되는 값이다.
- [0037] 「내열성 수지」란, 용점이 280 °C 이상인 고분자 화합물, 또는 JIS C 4003:2010 (IEC 60085:2007) 에 규정된 최고 연속 사용 온도가 121 °C 이상인 고분자 화합물을 의미한다.
- [0038] 「모노머에 기초하는 단위」는, 모노머 1 분자가 중합되어 직접 형성되는 원자단과, 이 원자단의 일부를 화학 변환시켜 얻어지는 원자단의 총칭이다. 본 명세서에 있어서, 모노머에 기초하는 단위를 간단히 「단위」라고도 기재한다.

- [0039] 「(메트)아크릴레이트」는, 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 총칭이다. 「(메트)아크릴산」 및 「(메트)아크릴로일」도 동일하다.
- [0040] 본 발명의 수지 파우더 (이하, 「수지 파우더 X」라고도 기재한다.)는, 열용융성 불소 폴리머 (이하, 「F 폴리머」라고도 기재한다.)를 함유하고 있는 수지 입자의 집합체이다.
- [0041] 수지 파우더 X를 구성하는 수지 입자는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 필요에 따라 F 폴리머 이외의 성분을 함유해도 된다.
- [0042] 수지 파우더 X에 함유되는 F 폴리머의 양은, 80 질량% 이상이 바람직하고, 85 질량% 이상이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 100 질량%가 특히 바람직하다. 이러한 양으로 F 폴리머를 함유하는 수지 파우더 X를 사용하면, 수지층의 전송 특성이 더 향상된다. F 폴리머는, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0043] 다른 성분으로는, F 폴리머 이외의 폴리머, 유전율이나 유전 정접이 낮은 무기 필러, 고무를 들 수 있다.
- [0044] 다른 폴리머로는, 수지층의 전기적 신뢰성을 저해하지 않는 화합물이 바람직하고, F 폴리머 이외의 불소 폴리머 (폴리테트라플루오로에틸렌 등의 비열용융성 불소 폴리머), 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드이미드, 열가소성 폴리아미드, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌옥사이드를 들 수 있다.
- [0045] 수지 파우더 X의 D50은, 0.01 ~ 3 μm 이고, 0.1 ~ 3 μm 가 바람직하고, 0.5 ~ 2.7 μm 가 보다 바람직하고, 0.8 ~ 2.5 μm 가 더욱 바람직하다. 수지 파우더 X의 D50이 상기 하한값 이상이면, 수지 파우더를 액상 매체에 분산시켰을 때에 응집되기 어려워, 액상 조성물 중 및 수지층 내에서의 수지 파우더의 분산성이 우수하다. 수지 파우더 X의 D50이 상기 상한값 이하이면, 수지 파우더로 형성되는 수지층 (이하, 간단히 「수지층」이라고도 기재한다.)을 얇게 할 수 있어, 표면의 평활성을 높일 수 있다. 또한, 수지 파우더의 수지층에 대한 충전율을 높일 수 있어, 수지층의 특성 (전송 특성 등)이 향상된다.
- [0046] 수지 파우더 X의 D90은, 2.5 ~ 4 μm 이고, 2.7 ~ 3.9 μm 가 바람직하고, 2.9 ~ 3.9 μm 가 보다 바람직하다. 수지 파우더 X의 D90이 상기 하한값 이상이면, 수지 파우더를 액상 매체에 분산시켰을 때에 더 응집되기 어려워, 액상 조성물 중 및 수지층 내에서의 수지 파우더의 분산성이 더 우수하다. 수지 파우더 X의 D90이 상기 상한값 이하이면, 즉, 비교적 입경이 큰 수지 입자 (이하, 「조대 입자」라고도 기재한다.)를 함유하지 않으면, 수지층의 표면 요철이 억제된다.
- [0047] 또한, 수지 파우더 X의 입도 분포 곡선에 있어서의 반치전폭은, 0.5 ~ 3.5 μm 가 바람직하고, 1 ~ 2.5 μm 가 보다 바람직하다. 이러한 수지 파우더 X는, 입경의 편차가 작기 때문에, 수지층의 표면 요철이 보다 바람직하게 억제된다. 또한, 수지층이 치밀해짐과 함께, 그 특성도 균일해지기 쉽다. 입경의 편차가 작은 수지 파우더 X는, 수지 입자의 변형 (장형화 (長形化))이나 피브릴화가 억제되어 있다고도 할 수 있어, 수지 파우더의 물성 (액상 매체에 대한 분산성 등)이나 수지층의 물성을 더 향상시키기 쉽다.
- [0048] 수지 파우더 X를 구성하는 수지 입자는, 수지층의 성형성이나 특성을 높이는 관점에서, 변형 (장형화)이나 피브릴화되어 있지 않고, 원형도가 가능한 한 높은 것이 바람직하다 (도 1 참조).
- [0049] 수지 입자의 원형도의 높음은, 수지 입자의 형상을 직접 관찰하는 것 외에, 수지 파우더를 분산시킨 분산액의 점도, 분산액을 체에 통과시켰을 때에 잔류하는 체 위의 잔류물의 양, 수지 파우더의 유동도 등을 지표로 할 수 있다.
- [0050] 즉, 원형도가 높은 수지 입자 (이하, 「원형 입자」라고도 기재한다.)의 경우, 분산액의 점도가 낮아지는 경향을 보이는 한편, 원형도가 낮은 수지 입자 (이하, 「이형 (異形) 입자」라고도 기재한다.)의 경우, 분산액의 점도가 높아지는 경향을 보인다. 또한, 원형 입자의 경우, 분산액 중에서 원형 입자끼리 응집되기 어려워, 체 위의 잔류물의 양이 적어지는 경향을 보이는 한편, 이형 입자의 경우, 분산액 중에서 이형 입자끼리 응집되기 쉬워, 체 위의 잔류물의 양이 많아지는 경향을 보인다. 마찬가지로, 원형 입자의 유동도는 낮아지는 경향을 보이는 한편, 이형 입자의 유동도는 높아지는 경향을 보인다.
- [0051] 구체적으로는, 100 g의 수지 파우더 X를 100 g의 물에 분산시켜 분산액을 조제했을 때, 이 분산액의 점도는, 50 ~ 400 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 가 바람직하고, 100 ~ 200 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 가 보다 바람직하다.
- [0052] 또한, 100 g의 수지 파우더 X를, 100 g의 물에 분산시켜 분산액을 조제하고, 그 분산액을 JIS Z 8801-1:2006의 200 메시 체에 통과시켰을 때, 체 위에 잔류하는 잔류물의 양이 3 g 이하가 바람직하고, 1.5 g 이하

가 보다 바람직하다.

- [0053] 또한, 수지 파우더 X의 유동도는, 20 ~ 80 sec/50 g 이 바람직하고, 30 ~ 60 sec/50 g 이 보다 바람직하다.
- [0054] 분산액의 점도, 체 위의 잔류물의 양이나 수지 파우더 X의 유동도가 상기 범위 내이면, 수지 입자의 원형도가 충분히 높은 것으로 판단할 수 있다. 또, 분산액의 조제시에, 수지 파우더의 수분산성이 낮은 경우에는, 국제 공개 제2016/017801호에 기재된 계면 활성제를 사용하여 분산액을 조제해도 된다.
- [0055] F 폴리머로는, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로(알킬비닐에테르)코폴리머, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌코폴리머, 폴리불화비닐리덴, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌코폴리머, 이것들에 카르보닐기 함유기, 하이드록시기, 에폭시기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기(이하, 「접착성기」라고도 기재한다.)가 도입된 폴리머, 변성 폴리테트라플루오로에틸렌을 들 수 있다. 또, 열용융성을 나타낸다면, F 폴리머로서 폴리테트라플루오로에틸렌도 사용할 수 있다.
- [0056] 변성 폴리테트라플루오로에틸렌으로는, (i) 테트라플루오로에틸렌(이하, 「TFE」라고도 기재한다.)과 극미량의 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 의 코폴리머, (ii) 상기 (i)의 코폴리머와 추가로 극미량의 접착성기를 갖는 모노머(이하, 「접착성 모노머」라고도 기재한다.)의 코폴리머, (iii) TFE와 극미량의 접착성 모노머의 코폴리머, (iv) 플라즈마 처리 등에 의해 접착성기가 도입된 폴리테트라플루오로에틸렌, (v) 플라즈마 처리 등에 의해 접착성기가 도입된 상기 (i)의 코폴리머를 들 수 있다.
- [0057] F 폴리머 대신에 비열용융성 불소 폴리머(열용융성을 나타내지 않는 폴리테트라플루오로에틸렌 등)를 사용한 경우, 후술하는 수지 파우더의 제조 방법에 있어서, 원료 입자를 기계적 분쇄 처리에 의해 분쇄할 때에, 비열용융성 불소 폴리머를 함유하는 원료 수지체가 피브릴화되기 때문에, 목적으로 하는 형상 및 입경을 갖는 수지 파우더 X를 얻기가 곤란해진다.
- [0058] F 폴리머의 용점은, 260 ~ 320 °C가 바람직하고, 280 ~ 320 °C가 보다 바람직하고, 295 ~ 315 °C가 더욱 바람직하고, 295 ~ 310 °C가 특히 바람직하다. F 폴리머의 용점이 상기 하한값 이상이면, 수지의 내열성이 높아진다. F 폴리머의 용점이 상기 상한값 이하이면, F 폴리머의 열용융성이 향상된다.
- [0059] F 폴리머의 용점은, F 폴리머를 구성하는 단위의 종류나 비율, F 폴리머의 분자량 등에 따라 조정할 수 있다. 예를 들어, TFE에 기초하는 단위(이하, 「TFE 단위」라고도 기재한다.)의 비율이 많아질수록 F 폴리머의 용점이 상승되는 경향이 있다.
- [0060] F 폴리머의 용점보다 20 °C 이상 높은 온도에서의 MFR은, 0.01 ~ 1000 g/10 분이 바람직하고, 0.05 ~ 1000 g/10 분이 보다 바람직하고, 0.1 ~ 1000 g/10 분이 보다 바람직하고, 0.5 ~ 100 g/10 분이 더욱 바람직하고, 1 ~ 30 g/10 분이 특히 바람직하고, 5 ~ 20 g/10 분이 가장 바람직하다. MFR이 상기 하한값 이상이면, F 폴리머의 열용융성이 더 향상되어, 수지층의 표면 평활성이나 외관이 양호해진다. MFR이 상기 상한값 이하이면, 수지층의 기계적 강도가 높아진다.
- [0061] MFR은, F 폴리머의 분자량의 기준이며, MFR이 크면 분자량이 작고, MFR이 작으면 분자량이 큰 것을 나타낸다. F 폴리머의 MFR은, F 폴리머의 제조 조건에 따라 조정할 수 있다. 예를 들어, 모노머의 중합시에 중합 시간을 단축시키면, F 폴리머의 MFR이 커지는 경향이 있다.
- [0062] F 폴리머의 비유전율은, 2.5 이하가 바람직하고, 2.4 이하가 보다 바람직하다. F 폴리머의 비유전율이 낮을수록, 수지층의 전송 특성이 더욱 향상된다. 비유전율의 하한값은, 통상 2.0이다. F 폴리머의 비유전율은, TFE 단위의 비율에 따라 조정할 수 있다.
- [0063] F 폴리머는, 수지층과 다른 층의 접착성을 높이거나, 다른 수지에 분산시켰을 때의 수지 파우더의 분산성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 접착성기를 갖는다.
- [0064] F 폴리머에 접착성기를 도입하는 방법으로는, (i) 함불소 모노머와 접착성 모노머를 공중합시키는 방법, (ii) F 폴리머에 표면 처리제(금속 나트륨과 나프탈렌의 착물을 함유하는 용액)를 접촉시키는 방법, (iii) F 폴리머를 플라즈마 처리 또는 코로나 처리하는 방법을 들 수 있다.
- [0065] 접착성기를 갖는 F 폴리머로는, 접착성기를 갖는 단위(이하, 「접착성 단위」라고도 기재한다.)와 TFE 단위를 갖는 함불소 코폴리머(이하, 「코폴리머 A」라고도 기재한다.), 카르보닐기 함유기 및 하이드록시기 중 적어도

일방이, 플라즈마 처리 또는 코로나 처리에 의해 도입된 F 폴리머, 중합 개시제 또는 연쇄 이동제의 작용에 의해 도입된 접착성기를 갖는 F 폴리머를 들 수 있다. 접착성기를 갖는 F 폴리머로는, 수지층과 다른 층의 접착성이 우수하다는 점에서, 코폴리머 A 가 바람직하다. 코폴리머 A 는, 접착성 단위 및 TFE 단위 이외의 다른 단위를 함유해도 된다.

- [0066] 접착성기로는, 코폴리머 A 의 기계적 분쇄성, 수지층과 금속층 (금속박) 의 접착성이 우수하다는 점에서, 카르보닐기 함유기가 바람직하다.
- [0067] 카르보닐기 함유기로는, 탄소 원자 사이에 카르보닐기를 갖는 탄화수소기, 카보네이트기, 카르복시기, 할로포르밀기, 알콕시카르보닐기, 산 무수물 잔기 (-C(O)-O-C(O)-), 폴리플루오로알콕시카르보닐기, 지방산 잔기를 들 수 있다.
- [0068] 카르보닐기 함유기로는, 코폴리머 A 의 기계적 분쇄성, 수지층과 금속층의 접착성이 더욱 우수하다는 점에서, 상기 탄화수소기, 카보네이트기, 카르복시기, 할로포르밀기, 알콕시카르보닐기 및 산 무수물 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하고, 카르복시기 및 산 무수물 잔기 중 적어도 일방이 보다 바람직하다.
- [0069] 상기 탄화수소기로는, 탄소수 2 ~ 8 의 알킬렌기 등을 들 수 있다. 또, 알킬렌기의 탄소수는, 카르보닐기를 구성하는 탄소의 수를 포함하지 않는다.
- [0070] 할로포르밀기로는, -C(=O)-F, -C(=O)Cl 을 들 수 있다.
- [0071] 알콕시카르보닐기에 있어서의 알콕시기로는, 메톡시기 또는 에톡시기를 들 수 있다.
- [0072] 접착성 모노머가 갖는 접착성기는, 1 개이거나 2 개 이상이어도 된다. 2 개 이상의 접착성기를 갖는 경우, 2 개 이상의 접착성기는, 서로 동일하거나 상이해도 된다.
- [0073] 접착성 모노머로는, 카르보닐기 함유기를 갖는 모노머, 하이드록시기를 갖는 모노머, 에폭시기를 갖는 모노머, 이소시아네이트기를 갖는 모노머를 들 수 있다. 접착성 모노머로는, 코폴리머 A 의 기계적 분쇄성, 수지층과 금속층의 접착성이 우수하다는 점에서, 카르보닐기 함유기를 갖는 모노머가 바람직하다.
- [0074] 카르보닐기 함유기를 갖는 모노머로는, 산 무수물 잔기를 갖는 고리형 모노머, 카르복시기를 갖는 모노머, 비닐 에스테르, (메트)아크릴레이트, CF₂=CFOR^{f1}CO₂X₁ (단, R^{f1} 은, 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬렌기, 또는 탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자를 갖는 탄소수 2 ~ 10 의 퍼플루오로알킬렌기이고, X¹ 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기이다.) 을 들 수 있다.
- [0075] 산 무수물 잔기를 갖는 고리형 모노머로는, 불포화 디카르복실산 무수물 (무수 이타콘산 (이하, 「IAH」 라고도 기재한다.), 무수 시트라콘산 (이하, 「CAH」 라고도 기재한다.), 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 무수물 (별칭 : 무수 하이믹산. 이하, 「NAH」 라고도 한다.), 무수 말레산 등) 을 들 수 있다.
- [0076] 카르복시기를 갖는 모노머로는, 불포화 디카르복실산 (이타콘산, 시트라콘산, 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산, 말레산 등), 불포화 모노카르복실산 (아크릴산, 메타크릴산 등) 을 들 수 있다.
- [0077] 비닐에스테르로는, 아세트산비닐, 클로로아세트산비닐, 부탄산비닐, 피발산비닐, 벤조산비닐, 크로톤산비닐을 들 수 있다.
- [0078] (메트)아크릴레이트로는, (폴리플루오로알킬)아크릴레이트, (폴리플루오로알킬)메타크릴레이트를 들 수 있다.
- [0079] 카르보닐기 함유기를 갖는 모노머로는, 수지의 열안정성이 우수하고, 수지층의 접착성을 더 향상시킨다는 점에서, 산 무수물 잔기를 갖는 고리형 모노머가 바람직하고, IAH, CAH 또는 NAH 가 보다 바람직하다. IAH, CAH 또는 NAH 를 사용하면, 산 무수물 잔기를 갖는 코폴리머 A 를 용이하게 제조하기 쉽다. 카르보닐기 함유기를 갖는 모노머로는, 수지 파우더로 형성되는 층의 접착성이 높아지기 쉽다는 점에서, NAH 가 특히 바람직하다.
- [0080] 하이드록시기를 갖는 모노머로는, 하이드록시기를 갖는 비닐에스테르, 하이드록시기를 갖는 비닐에테르, 하이드록시기를 갖는 알릴에테르, 하이드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트, 크로톤산하이드록시에틸, 알릴알코올을 들 수 있다.
- [0081] 에폭시기를 갖는 모노머로는, 불포화 글리시딜에테르 (알릴글리시딜에테르, 2-메틸알릴글리시딜에테르, 비닐글리시딜에테르 등), 불포화 글리시딜에스테르 ((메트)아크릴산글리시딜 등) 를 들 수 있다.
- [0082] 이소시아네이트기를 갖는 모노머로는, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-(2-(메트)아크릴로일옥시

에톡시)에틸이소시아네이트, 1,1-비스((메트)아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트를 들 수 있다.

- [0083] 접착성 모노머는, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0084] 접착성 단위 및 TFE 단위 이외의 다른 단위로는, 퍼플루오로(알킬비닐에테르) (이하, 「PAVE」라고도 기재한다.)에 기초하는 단위 (이하, 「PAVE 단위」라고도 기재한다.), 헥사플루오로프로필렌 (이하, 「HFP」라고도 기재한다.)에 기초하는 단위 (이하, 「HFP 단위」라고도 기재한다.), 접착성 모노머, TFE, PAVE 및 HFP 이외의 다른 모노머에 기초하는 단위를 들 수 있다.
- [0085] PAVE 로는, $CF_2=CFOCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ (이하, 「PPVE」라고도 기재한다.), $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFO(CF_2)_8F$ 를 들 수 있고, PPVE 가 바람직하다.
- [0086] PAVE 는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0087] 다른 모노머로는, 접착성 모노머, TFE, PAVE 및 HFP 를 제외한 함불소 모노머 (이하, 「다른 함불소 모노머」라고도 기재한다.), 접착성 모노머를 제외한 불소 불함유 모노머 (이하, 「다른 불소 불함유 모노머」라고도 기재한다.) 를 들 수 있다.
- [0088] 다른 함불소 모노머로는, 불화비닐, 불화비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, $CF_2=CFOR^{f3}SO_2X^3$ (단, R^{f3} 은, 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬렌기, 또는 탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자를 갖는 탄소수 2 ~ 10 의 퍼플루오로알킬렌기이고, X^3 은 할로젠 원자 또는 하이드록시기이다.), $CF_2=CF(CF_2)_pOCF=CF_2$ (단, p 는 1 또는 2 이다.), $CH_2=CX^4(CF_2)_qX^5$ (단, X^4 는 수소 원자 또는 불소 원자이고, q 는 2 ~ 10 의 정수이고, X^5 는 수소 원자 또는 불소 원자이다.), 퍼플루오로(2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥소란) 을 들 수 있다. 다른 함불소 모노머는, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0089] $CH_2=CX^4(CF_2)_qX^5$ 로는, $CH_2=CH(CF_2)_2F$, $CH_2=CH(CF_2)_3F$, $CH_2=CH(CF_2)_4F$, $CH_2=CF(CF_2)_3H$, $CH_2=CF(CF_2)_4H$ 를 들 수 있고, $CH_2=CH(CF_2)_4F$, $CH_2=CH(CF_2)_2F$ 가 바람직하다.
- [0090] 다른 불소 불함유 모노머로는, 에틸렌, 프로필렌을 들 수 있고, 에틸렌이 바람직하다. 다른 불소 불함유 모노머는, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0091] 다른 모노머로서, 다른 함불소 모노머와 다른 불소 불함유 모노머를 병용해도 된다.
- [0092] 코폴리머 A 는, 주사슬의 말단에 결합되는 말단기로서 접착성기를 가져도 된다. 말단기로서의 접착성기로는, 알콕시카르보닐기, 카보네이트기, 카르복시기, 플루오로포르밀기, 산 무수물 잔기, 하이드록시기가 바람직하다. 또, 이러한 접착성기는, 코폴리머 A 의 제조시에 사용되는, 라디칼 중합 개시제, 연쇄 이동제 등을 적절히 선정하여 도입할 수 있다.
- [0093] 코폴리머 A 로는, 수지의 내열성을 높인다는 점에서, 접착성 단위와 TFE 단위와 PAVE 단위를 갖는 코폴리머 A1, 접착성 단위와 TFE 단위와 HFP 단위를 갖는 코폴리머 A2 가 바람직하고, 코폴리머 A1 이 보다 바람직하다.
- [0094] 코폴리머 A1 은, 필요에 따라 HFP 단위 및 다른 단위 중 적어도 일방을 가져도 된다. 즉, 코폴리머 A1 은, 접착성 단위와 TFE 단위와 PAVE 단위를 갖는 코폴리머여도 되고, 접착성 단위와 TFE 단위와 PAVE 단위와 HFP 단위를 갖는 코폴리머여도 되고, 접착성 단위와 TFE 단위와 PAVE 단위와 다른 단위를 갖는 코폴리머여도 되고, 접착성 단위와 TFE 단위와 PAVE 단위와 HFP 단위와 다른 단위를 갖는 코폴리머여도 된다.
- [0095] 코폴리머 A1 로는, 코폴리머 A1 의 기계적 분쇄성, 수지층과 금속층의 접착성을 더욱 높인다는 점에서, 카르보닐기 함유기를 갖는 모노머에 기초하는 단위와 TFE 단위와 PAVE 단위를 갖는 코폴리머가 바람직하고, 산 무수물 잔기를 갖는 고리형 모노머에 기초하는 단위와 TFE 단위와 PAVE 단위를 갖는 코폴리머가 보다 바람직하다.
- [0096] 코폴리머 A1 의 바람직한 구체예로는, TFE 단위와 PPVE 단위와 NAH 단위를 갖는 코폴리머, TFE 단위와 PPVE 단위와 IAH 단위를 갖는 코폴리머, TFE 단위와 PPVE 단위와 CAH 단위를 갖는 코폴리머를 들 수 있다.
- [0097] 코폴리머 A1 에 있어서의 접착성 단위의 비율은, 코폴리머 A1 을 구성하는 전체 단위 중, 0.01 ~ 3 몰% 가 바

람직하고, 0.05 ~ 1 몰% 가 보다 바람직하다. 이 경우, 수지층의 접착성, 수지의 내열성, 색조를 밸런스 시키기 쉽다.

- [0098] 코폴리머 A1 에 있어서의 TFE 단위의 비율은, 코폴리머 A1 을 구성하는 전체 단위 중, 90 ~ 99.89 몰% 가 바람직하고, 96 ~ 98.95 몰% 가 보다 바람직하다. 이 경우, 수지층의 전기 특성 (저유전율 등), 내열성, 내약품성 등과, 코폴리머 A1 의 열용융성, 내스트레스 크랙성 등을 밸런스시키기 쉽다.
- [0099] 코폴리머 A1 에 있어서의 PAVE 단위의 비율은, 코폴리머 A1 을 구성하는 전체 단위 중, 0.1 ~ 9.99 몰% 가 바람직하고, 1 ~ 9.95 몰% 가 보다 바람직하다. 이 경우, 코폴리머 A1 의 열용융성을 조정하기 쉽다.
- [0100] 코폴리머 A1 에 있어서의 접착성 단위, TFE 단위 및 PAVE 단위의 합계는, 90 몰% 이상이 바람직하고, 98 몰% 이상이 보다 바람직하다. 그 상한값은, 100 몰% 이다.
- [0101] 코폴리머 A2 는, 필요에 따라 PAVE 단위 및 다른 모노머 단위 중 적어도 일방을 가져도 된다. 즉, 코폴리머 A2 는, 접착성 단위와 TFE 단위와 HFP 단위를 갖는 코폴리머여도 되고, 접착성 단위와 TFE 단위와 HFP 단위와 PAVE 단위를 갖는 코폴리머여도 되고, 접착성 단위와 TFE 단위와 HFP 단위와 다른 모노머 단위를 갖는 코폴리머여도 되고, 접착성 단위와 TFE 단위와 HFP 단위와 PAVE 단위와 다른 단위를 갖는 코폴리머여도 된다.
- [0102] 코폴리머 A2 로는, 코폴리머 A2 의 기계적 분쇄성, 수지층과 금속층의 접착성을 더욱 높인다는 점에서, 카르보닐기 함유기를 갖는 모노머에 기초하는 단위와 TFE 단위와 HFP 단위를 갖는 코폴리머가 바람직하고, 산 무수물 잔기를 갖는 고리형 모노머에 기초하는 단위와 TFE 단위와 HFP 단위를 갖는 코폴리머가 보다 바람직하다.
- [0103] 코폴리머 A2 의 바람직한 구체예로는, TFE 단위와 HFP 단위와 NAH 단위를 갖는 코폴리머, TFE 단위와 HFP 단위와 IAH 단위를 갖는 코폴리머, TFE 단위와 HFP 단위와 CAH 단위를 갖는 코폴리머를 들 수 있다.
- [0104] 코폴리머 A2 에 있어서의 접착성 단위의 비율은, 코폴리머 A2 를 구성하는 전체 단위 중, 0.01 ~ 3 몰% 가 바람직하고, 0.05 ~ 1.5 몰% 가 보다 바람직하다. 이 경우, 수지층의 접착성, 수지의 내열성, 색조를 밸런스시키기 쉽다.
- [0105] 코폴리머 A2 에 있어서의 TFE 단위의 비율은, 코폴리머 A2 를 구성하는 전체 단위 중, 90 ~ 99.89 몰% 가 바람직하고, 92 ~ 96 몰% 가 보다 바람직하다. 이 경우, 수지층의 전기 특성 (저유전율 등), 내열성, 내약품성 등과, 코폴리머 A2 의 열용융성, 내스트레스 크랙성 등을 밸런스시키기 쉽다.
- [0106] 코폴리머 A2 에 있어서의 HFP 단위의 비율은, 코폴리머 A2 를 구성하는 전체 단위 중, 0.1 ~ 9.99 몰% 가 바람직하고, 2 ~ 8 몰% 가 보다 바람직하다. HFP 단위의 비율이 상기 범위 내이면, 코폴리머 A2 의 열용융성이 더 높아진다.
- [0107] 코폴리머 A2 에 있어서의 접착성 단위, TFE 단위 및 HFP 단위의 합계에서의 비율은, 90 몰% 이상이 바람직하고, 98 몰% 이상이 보다 바람직하다. 그 상한값은, 100 몰% 이다.
- [0108] 코폴리머 A 에 있어서의 각 단위의 비율은, 용융 핵자기 공명 (NMR) 분석 등의 NMR 분석, 불소 함유량 분석, 적외 흡수 스펙트럼 분석에 의해 구해진다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2007-314720호에 기재된 바와 같이, 적외 흡수 스펙트럼 분석 등의 방법을 사용하여, 코폴리머 A 를 구성하는 전체 단위 중의 접착성 단위의 비율 (몰%) 이 구해진다.
- [0109] 코폴리머 A 의 제조 방법으로는, (i) 접착성 모노머 및 TFE 와, 필요에 따라 PAVE, FEP, 다른 모노머를 중합시키는 방법, (ii) 열 분해에 의해 접착성기를 생성하는 관능기를 갖는 단위와 TFE 단위를 갖는 함불소 코폴리머를 가열하고, 관능기를 열 분해하여 접착성기 (예를 들어 카르복시기) 를 생성시키는 방법, (iii) TFE 단위를 갖는 함불소 코폴리머에, 접착성 모노머를 그래프트 중합시키는 방법을 들 수 있고, 상기 (i) 방법이 바람직하다.
- [0110] 중합 방법 (괴상 중합법, 용액 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 등) 은, 특별히 한정되지 않고 적절히 설정할 수 있다. 또한, 중합에 있어서 사용하는, 용매, 중합 개시제, 연쇄 이동제의 양과 종류도 적절히 설정할 수 있다.
- [0111] 또한, 중합 조건 (온도, 압력, 시간 등) 도, 사용하는 모노머의 종류에 따라 적절히 설정할 수 있다.
- [0112] 본 발명의 수지 파우더의 제조 방법은, D50 이 10 μm 이상인 원료 수지체를, 적어도 1 회의 기계적 분쇄 처리에 의해 D50 이 1 ~ 300 μm 가 될 때까지 1 차 분쇄한 후, 제트 밀에 의해 2 차 분쇄하고, 필요에 따라 분급하여,

D50 이 0.01 ~ 3 μm 수치 파우더를 얻는 방법이다. 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 수치 파우더 (이하, 「수치 파우더 Y」라고도 기재한다.) 를 구성하는 수치 입자를 이하, 「미소 입자」라고도 기재한다.

- [0113] 본 발명의 제조 방법에 의해 수치 파우더 X 를 제조할 수 있다. 즉, 본 발명의 제조 방법에 의해 D50 이 0.01 ~ 3 μm 이며 또한 D90 이 2.5 ~ 4 μm 인 수치 파우더를 제조할 수 있다.
- [0114] 원료 수치체는, 입경이 큰 원료 수치 입자로 구성되는 파우더여도 되고, 펠릿상 수치 입자의 집합체나 괴상 수치체의 집합체 등의 파우더상이 아닌 수치체 집합체여도 된다. 원료 수치체로는, 입경이 큰 수치 입자로 구성되는 파우더가 바람직하고, 이하, 이 원료 수치체를 「원료 파우더」라고도 기재한다.
- [0115] 이하, 원료 수치체로서 원료 파우더를 사용하는 경우를 예로 들어 본 발명의 제조 방법을 설명한다. 다른 원료 수치체를 사용하는 경우에는, 1 차 분쇄의 최초에 원료 수치체를 원료 파우더로 하고, 계속해서 1 차 분쇄를 실시하는 것이 바람직하다.
- [0116] 도 1 은, 분쇄 과정에 있어서의 수치 입자의 입경 및 형상의 변화를 나타내는 모식도이다.
- [0117] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 원료 파우더는, 통상적으로 F 폴리머의 1 차 입자가 집합된 집합체 (이른바, 2 차 입자) 로 구성되어 있다. 원료 파우더는, 1 차 분쇄에 의해 분쇄 (해쇄) 되어, 원료 파우더의 D50 보다 작은 D50 의 수치 파우더가 된다. 이하, 이 1 차 분쇄에 의해 얻어지는 수치 파우더를 「해쇄 파우더」라고도 기재한다. 또, 이 상태에서도 해쇄 파우더를 구성하는 입자의 대부분은, 1 차 입자의 집합체로 구성되어 있다. 또한, 해쇄 파우더를 2 차 분쇄하면, 해쇄 파우더의 D50 보다 작은 D50 의 수치 파우더로까지 분쇄된다. 얻어진 수치 파우더를 구성하는 미소 입자의 대부분은 1 차 입자이다.
- [0118] 또, 도 1 에서는, 원료 파우더를 구성하는 입자를 「원료 입자」로 기재하고, 해쇄 파우더를 구성하는 입자를 「해쇄 입자」로 기재한다.
- [0119] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 1 차 분쇄 및 2 차 분쇄의 2 단계에서의 분쇄에 의해 원료 파우더를 분쇄한다. 바꿔 말하면, 비교적 입경이 큰 입자로 이루어지는 해쇄 파우더를 적극적으로 얻은 후, 해쇄 파우더를 수치 파우더로 더 분쇄한다. 그래서, 각 분쇄 공정에 있어서의 분쇄 조건을 비교적 완화된 조건으로 설정할 수 있다. 그 결과, 해쇄 파우더를 구성하는 입자의 변형이나 피브릴화를 방지 또는 억제할 수 있다. 또한, 이와 같이 하면, 파우더 구성 입자끼리 충돌할 기회가 증대되므로, 조대 입자를 남기는 일 없이 효율적으로 분쇄하여, 입경이 고른 미소 입자로 구성되는 수치 파우더가 얻어지게 된다.
- [0120] 또한, 각 분쇄 공정을 완화된 분쇄 조건에서 행할 수 있기 때문에, 각 분쇄 공정에 있어서 1 회에 처리할 수 있는 수치 파우더의 양을 적게 할 필요가 없다. 이와 같이 분쇄 공정을 2 단계에서 실시하기는 하지만, 각 공정에 있어서 1 회에 처리할 수 있는 수치 파우더의 양을 충분히 확보할 수 있기 때문에, 전체적으로 목적으로 하는 수치 파우더의 생산 효율 및 수율이 높다.
- [0121] 이에 비해서, 1 단계 (1 차 분쇄) 에서만의 분쇄에 의해 원료 파우더를 분쇄하는 경우, 1 회 처리에서 원료 파우더를 목적으로 하는 파우더로까지 분쇄할 필요가 있기 때문에, 분쇄 조건을 가혹한 조건으로 하지 않을 수 없다. 그래서, 원료 파우더에 가해지는 압력이나 온도가 높아지는 경향이 있고, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 변형 (장형화) 이나 피브릴화된 수치 입자 (이형 입자) 가 생성되기 쉽다. 또한, 비교적 입경이 큰 이형 입자도 형성되기 쉽기 때문에, 입경이 고른 수치 파우더가 얻어지지 어렵다.
- [0122] 또한, 분쇄 조건을 가혹한 조건으로 하기 때문에, 1 회에 처리할 수 있는 원료 파우더의 양도 적게 해야 해서, 전체적인 수치 파우더의 생산 효율이 높다고도 말하기 어렵다.
- [0123] 2 차 분쇄 종료 시점의 수치 파우더의 D50 이 0.01 ~ 3 μm 이고, D90 이 2.5 ~ 4 μm 인 경우, 이 수치 파우더를 수치 파우더 X 로 해도 된다.
- [0124] 필요에 따라 2 차 분쇄 종료 시점의 수치 파우더를 분급하여 D50 을 0.01 ~ 3 μm 로, D90 을 2.5 ~ 4 μm 로 조정하여, 수치 파우더 X 로 해도 된다.
- [0125] 이하에 상세히 서술하는 본 발명의 수치 파우더 Y 의 제조 방법에 따르면, 2 차 분쇄 종료 시점에 있어서, D50 이 0.01 ~ 3 μm 이고, D90 이 2.5 ~ 4 μm 인 수치 파우더 X 를 얻기 쉽다.
- [0126] 원료 파우더의 D50 은, 10 μm 이상이고, 100 ~ 10000 μm 가 바람직하고, 100 ~ 5000 μm 가 보다 바람직하다. 원료 파우더의 D50 이 상기 하한값 이상이면, 원료 파우더의 취급성이 양호해진다. 원료 파우더의 D50 이 상기 상한값 이하이면, 기계적 분쇄 처리에 있어서의 원료 파우더에 대한 부하가 적다.

- [0127] 본 발명의 제조법에 있어서는, 먼저, 원료 파우더를, 적어도 1 회의 기계적 분쇄 처리에 의해 D50 이 1 ~ 300 μm 가 될 때까지 1 차 분쇄하여, 해쇄 파우더를 얻는다.
- [0128] 해쇄 파우더의 D50 은, 1 ~ 300 μm 이고, 2 ~ 100 μm 가 바람직하고, 3 ~ 50 μm 가 보다 바람직하다. 해쇄 파우더의 D50 이 상기 하한값 이상이면, 해쇄 파우더의 취급성이 양호해짐과 함께, 2 차 분쇄에 있어서의 제트 밀에 의한 분쇄성이 향상된다. 해쇄 파우더의 D50 이 상기 상한값 이하이면, D90 이 충분히 작은 수지 파우더가 고수율로 얻어진다.
- [0129] 해쇄 파우더의 D90 은, 10 ~ 300 μm 가 바람직하고, 30 ~ 100 μm 가 보다 바람직하다. 해쇄 파우더의 D90 이 상기 하한값 이상이면, 해쇄 파우더의 취급성이 보다 양호해짐과 함께, 2 차 분쇄에 있어서의 제트 밀에 의한 분쇄성이 더 향상된다. 해쇄 파우더의 D90 이 상기 상한값 이하이면, D90 이 충분히 작은 수지 파우더가 보다 고수율로 얻어진다.
- [0130] 기계적 분쇄 처리의 횟수는, 목적으로 하는 D50 의 해쇄 파우더가 얻어지는 횟수이면 된다. 기계적 분쇄 처리의 횟수는, 수지 파우더의 생산성 관점에서는 적은 것이 바람직하고, 1 회가 특히 바람직하다.
- [0131] 1 차 분쇄에 있어서의 기계적 분쇄 처리는, 원료 파우더에 대하여 파쇄 (해쇄) 하는 데에 충분한 전단력 및 파쇄력 중 적어도 일방을 작용시킬 수 있는 분쇄기를 사용하여, 원료 파우더를 분쇄하는 처리이다.
- [0132] 분쇄기로는, 제트 밀, 해머 밀, 핀 밀, 비드 밀, 터보 밀을 들 수 있고, 제트 밀, 비드 밀, 핀 밀이 바람직하고, 제트 밀이 특히 바람직하다. 이것들의 방법에 따르면, 적은 기계적 분쇄 처리의 횟수로 목적으로 하는 D50 의 해쇄 파우더를 얻기 쉽고, 따라서 최종적으로 얻어지는 수지 파우더 Y 의 생산 효율이 더 향상된다.
- [0133] 제트 밀로는, 입자끼리 또는 입자와 충돌체 (타깃) 를 충돌시켜 분쇄하는 충돌형, 순환하는 기류 중에 배치된 복수의 분쇄 노즐로 형성되는 분쇄 존 내에서 입자의 상호 충돌에 의해 분쇄되는 선회 기류형 및 루프형, 유동층 내에서 입자끼리의 충돌이나 마찰에 의해 분쇄되는 유동충형, 초음속형 등을 들 수 있다.
- [0134] 충돌형, 선회 기류형, 루프형 및 유동충형 제트 밀에 대해서는, 일본 분쇄 공업 기술 협회편, 「첨단 분쇄 기술 과 응용」, 유한회사 에누지티, 162 페이지에 상세한 내용이 기재되어 있다.
- [0135] 충돌형 제트 밀로는, 압축 공기 등의 유체를 노즐로부터 토출시키고, 제트 밀 내에서 형성되는 고속 난기류 중 에서 입자를 상호 충돌시켜 분쇄하는 분쇄기, 고속 기류로 수지 입자를 반송하고, 충돌체에 충돌시켜 분쇄하는 분쇄기를 들 수 있다.
- [0136] 제트 밀의 시판품으로는, 크로스제트 밀 (쿠리모토 철공소사 제조) ; 제트·오·밀, A-0 제트 밀, 써니터리 AOM, 코제트, 싱글 트랙 제트 밀, 슈퍼 STJ 밀 (모두 세이신 기업사 제조) ; 커런트 제트 밀 (닛세이 엔지니어링사 제조) ; 울맥스 (닛소 엔지니어링사 제조) ; 초음속 제트 분쇄기 PJM 형, 초음속 제트 분쇄기 CPY 형, 초음속 제트 분쇄기 LJ-3 형, 초음속 제트 분쇄기 I 형 (모두 닛본 뉴매틱 공업사 제조) ; 카운터 제트 밀, 마이크로 제트 T 형, 스파이럴 제트 밀, 마이크로 제트 MJQ (모두 호소카와 미크론사 제조) ; 유동 플로어 제트 밀 (니혼 코크스 공업사 제조) ; 나노그라인딩 밀 (토쿠주쿠 공작소사 제조) 을 들 수 있다.
- [0137] 제트 밀로는, 수지 파우더의 생산성이 우수하다는 점에서, 싱글 트랙 제트 밀이 바람직하다.
- [0138] 제트 밀에 있어서의 분쇄 압력은, 0.5 ~ 2 MPa 가 바람직하고, 0.6 ~ 0.9 MPa 가 보다 바람직하다. 분쇄 압력이 상기 하한값 이상이면, 적은 기계적 분쇄 처리의 횟수로, 목적으로 하는 D50 의 해쇄 파우더를 얻기 쉽다. 분쇄 압력이 상기 상한값 이하이면, 원료 파우더의 분쇄성이 우수하다.
- [0139] 제트 밀에 있어서의 처리 속도는, 5 ~ 80 kg/hr 가 바람직하고, 8 ~ 50 kg/hr 가 보다 바람직하다. 처리 속도가 상기 하한값 이상이면, 해쇄 파우더의 생산성이 향상된다. 처리 속도가 상기 상한값 이하이면, 2 차 분쇄 종료 시점에서의 수지 파우더에 포함되는 조대 입자의 혼입이 적어진다.
- [0140] 본 발명의 제조법에 있어서는, 다음으로 해쇄 파우더를, 제트 밀에 의해 D50 이 0.01 ~ 3 μm 가 될 때까지 2 차 분쇄하고, 필요에 따라 분급하여, 수지 파우더 Y 를 얻는다.
- [0141] 본 발명의 제조법에 의해 얻어지는 수지 파우더 Y 의 D50 은, 0.01 ~ 3 μm 이고, 0.1 ~ 3 μm 가 바람직하고, 0.5 ~ 2.7 μm 가 보다 바람직하고, 0.8 ~ 2.5 μm 가 더욱 바람직하다. 수지 파우더 Y 의 D50 이 상기 하한값 이상이면, 수지 파우더를 액상 매체에 분산시켰을 때에 응집되기 어려워, 액상 조성물 중 및 수지층 내에서의 수지 파우더의 분산성이 우수하다. 수지 파우더 Y 의 D50 이 상기 상한값 이하이면, D90 도 충분히 작

아지는 경향이 있다.

- [0142] 수지 파우더 Y 의 D90 은, 2.5 ~ 4 μm 가 바람직하고, 2.7 ~ 3.9 μm 가 보다 바람직하다. 즉, 수지 파우더 Y 는 수지 파우더 X 인 것이 바람직하다. 수지 파우더 Y 의 D90 이 상기 하한값 이상이면, 수지 파우더를 액상 매체에 분산시켰을 때에 응집되기 어려워, 액상 조성물 중 및 수지층 내에서의 수지 파우더의 분산성이 더 우수하다. 수지 파우더 Y 의 D90 이 상기 상한값 이하이면, 수지 파우더의 분급을 생략할 수 있으므로, 수지 파우더의 수율이 높아진다.
- [0143] 제트 밀로는, 상기 서술과 동일한 제트 밀을 들 수 있고, 바람직한 형태도 동일하다.
- [0144] 제트 밀에 있어서의 분쇄 압력은, 0.5 ~ 2 MPa 가 바람직하고, 0.6 ~ 0.9 MPa 가 보다 바람직하다. 분쇄 압력이 상기 하한값 이상이면, 목적으로 하는 D50 의 수지 파우더 Y 를 정확하게 얻기 쉽다. 분쇄 압력이 상기 상한값 이하이면, 분쇄 입자의 분쇄성이 우수하다.
- [0145] 제트 밀에 있어서의 처리 속도는, 5 ~ 80 kg/hr 가 바람직하고, 8 ~ 50 kg/hr 가 보다 바람직하다. 처리 속도가 상기 하한값 이상이면, 수지 파우더 Y 의 생산성이 더 향상된다. 처리 속도가 상기 상한값 이하이면, 수지 파우더 (2 차 분쇄 종료 시점에서의 수지 파우더) 에 포함되는 조대 입자의 혼입이 더 적어진다.
- [0146] 2 차 분쇄 종료 시점에서, 목적으로 하는 D50 및 D90 의 수지 파우더 Y 가 얻어진 경우, 수지 파우더 Y 는, 분급되지 않고, 그대로 수지 파우더 X 로서 사용할 수 있다.
- [0147] 한편, 2 차 분쇄 종료 시점에서, D50 이 목적으로 하는 값에서 벗어난 경우, 2 차 분쇄 종료 후의 수지 파우더를 분급하여, 수지 파우더 Y 로 한다. 또한, 수지 파우더 X 를 제조하는 경우에는, 2 차 분쇄 종료 시점에서, D50 및 D90 이 목적으로 하는 값에서 벗어난 경우 또는 D50 은 목적으로 하는 값이지만 D90 이 목적으로 하는 값에서 벗어난 경우에, 2 차 분쇄 종료 후의 수지 파우더를 분급하여, 수지 파우더 X 로 한다.
- [0148] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 2 차 분쇄 종료 후에 분급을 실시할 필요가 있는 경우에도, 목적으로 하는 수지 파우더 Y 및 수지 파우더 X 의 수율을 높일 수 있다. 2 차 분쇄 종료 후의 수지 파우더를 분급하는 경우, 2 차 분쇄 종료 후의 수지 파우더에 대한 수지 파우더 Y 및 수지 파우더 X 의 수량은 80 질량% 이상이 바람직하고, 90 질량% 이상이 보다 바람직하고, 95 질량% 이상이 특히 바람직하다.
- [0149] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 2 차 분쇄 전에 분급을 실시해도 된다. 예를 들어, 1 차 분쇄에 있어서 복수 회의 기계적 분쇄 처리를 실시하는 경우에는, 2 회의 기계적 분쇄 처리 동안에 해쇄 입자를 분급해도 되고, 1 차 분쇄와 2 차 분쇄 사이에서 해쇄 입자를 분급해도 된다.
- [0150] 또, 분급은, 수지 파우더 중의 입경이 지나치게 큰 수지 입자 및 입경이 지나치게 작은 수지 입자 중 적어도 일방을 제거하는 처리이다.
- [0151] 분급 방법으로는, 체질 분류, 풍력 분급을 들 수 있고, 조작성 또는 분급 정밀도의 관점에서 풍력 분급이 바람직하다. 풍력 분급에 사용하는 분급기로는, 생산성 또는 분급 정밀도의 관점에서, 정밀 기류 분급기가 바람직하다.
- [0152] 분급에는, 분급기를 구비하는 제트 밀 장치를 사용하거나 하여, 2 차 분쇄와 분급을 연속적으로 실시해도 된다.
- [0153] 본 발명의 수지 파우더 (즉, 수지 파우더 X) 는, 각종 성형품의 원재료로서 유용하다.
- [0154] 파우더 X 의 사용시에는, 수지 파우더 X 와, 파우더 입자를 분산시키는 수지(이하, 「분산용 수지」라고도 기재한다.) 를 함유하는 수지 조성물을 조제해도 된다.
- [0155] 분산용 수지로는, F 폴리머 이외의 열가소성 수지, 열경화성 수지, 감광성 수지를 들 수 있다. 분산용 수지로는, 비 (非) 불소 수지가 바람직하다.
- [0156] 열가소성 수지로는, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아릴레이트, 폴리카프로락톤, 페녹시 수지, 폴리스폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르이미드, 반방향족 폴리아미드, 폴리아미드 6, 폴리아미드 66, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, 폴리아미드 610, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌술폰아이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리메타크릴산메틸, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부타디엔, 부타디엔-스티렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 부타디엔-

아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴 고무, 스티렌-무수 말레산 공중합체, 스티렌-페닐말레이미드 공중합체, 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드이미드, 열가소성 폴리아미드를 들 수 있다. 열가소성 수지는 2 종 이상을 병용해도 된다.

- [0157] 열가소성 수지의 용점은, 280 °C 이상이 바람직하다. 열가소성 수지의 용점이 280 °C 이상이면, 수지 조성물로 구성되는 수지층이, 땀납 리플로우에 상당하는 분위기에 노출되었을 때에, 열에 의한 팽창 (발포) 을 억제할 수 있다.
- [0158] 열경화성 수지로는, 폴리아미드, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 페놀 수지, 폴리에스테르 수지, 비스말레이미드 수지, 폴리올레핀, 폴리페닐렌에테르, 불소 수지를 들 수 있다. 열경화성 수지는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0159] 열경화성 수지로는, 폴리아미드, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 비스말레이미드 수지, 폴리페닐렌에테르가 바람직하고, 폴리아미드 및 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하다. 열경화성 수지를 함유하는 수지 조성물은, 프린트 배선판에 바람직하게 사용된다.
- [0160] 감광성 수지로는, 레지스트 재료 등에 사용되는 수지, 구체적으로는 아크릴 수지를 들 수 있다. 또한, 감광성 수지에는, 감광성을 부여한 열경화성 수지도 사용할 수 있다. 이러한 감광성 수지의 구체예로는, 반응성기 (에폭시기 등) 에 (메트)아크릴산 등을 반응시킴으로써 도입된 (메트)아크릴로일기 등을 갖는 열경화성 수지를 들 수 있다.
- [0161] 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 필요에 따라 분산용 수지 및 수지 파우더 이외의 다른 성분을 함유해도 된다.
- [0162] 다른 성분으로는, 액상 매체, 유전율이나 유전 정접이 낮은 무기 필러, 계면 활성제, 소포제를 들 수 있다.
- [0163] 수지 파우더 X 또는 수지 조성물은, 액상 매체를 함유하는 액상 조성물로 해도 된다.
- [0164] 액상 매체로는, 물, 알코올 (메탄올, 에탄올 등), 함질소 화합물 (N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등), 함황 화합물 (디메틸술폰사이드 등), 에테르 (디에틸에테르, 디옥산 등), 에스테르 (락트산에틸, 아세트산에틸 등), 케톤 (메틸에틸케톤, 메틸이소프로필케톤 등), 글리콜에테르 (에틸렌글리콜모노이소프로필에테르 등), 셀로솔브 (메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 등) 를 들 수 있다. 액상 매체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 또, 액상 매체는, F 폴리머 및 분산용 수지와 반응하지 않거나, 반응성이 부족한 것이 바람직하다.
- [0165] 수지 조성물 중에 함유되는 수지 파우더 X 의 양은, 분산용 수지 100 질량부에 대하여 5 ~ 500 질량부가 바람직하고, 20 ~ 300 질량부가 보다 바람직하다. 이 경우, 수지 조성물의 전기 특성과 수지층의 기계적 강도가 높아진다.
- [0166] 수지 파우더 X 또는 수지 조성물을 액상 조성물로 하는 경우, 액상 조성물 중에 함유되는 고형분의 함계량은, 80 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 65 ~ 45 질량% 가 보다 바람직하다. 이 경우, 수지층을 형성할 때의 액상 조성물의 도포성이 양호해진다.
- [0167] 액상 조성물이 계면 활성제를 함유하는 경우, 액상 조성물 중에 함유되는 계면 활성제의 양은, 수지 파우더 X 100 질량부에 대하여 1 ~ 30 질량부가 바람직하고, 5 ~ 10 질량부가 보다 바람직하다. 이 경우, 수지 파우더 X 의 액상 조성물 중에서의 분산성과 수지층의 특성 (전송 특성 등) 이 밸런스되기 쉽다.
- [0168] 액상 조성물이 소포제를 함유하는 경우, 액상 조성물 중에 함유되는 소포제의 양은, 1 질량% 이하가 바람직하다.
- [0169] 수지 조성물이 무기 필러를 함유하는 경우, 수지 조성물 중에 함유되는 무기 필러의 양은, 분산용 수지 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 100 질량부가 바람직하고, 0.1 ~ 60 질량부가 보다 바람직하다.
- [0170] 본 발명에서의 수지 조성물의 제조 방법으로는, (i) 분산용 수지인 열가소성 수지와 수지 파우더 X 를 혼합하고, 용융 혼련하는 방법, (ii) 분산용 수지인 열경화성 수지를 함유하는 바니시에, 수지 파우더 X 를 분산시키는 방법, (iii) 분산용 수지인 열경화성 수지를 함유하는 바니시와, 수지 파우더 X 를 함유하는 분산액을 혼합하는 방법을 들 수 있다.
- [0171] 수지 파우더 X 또는 파우더 X 를 함유하는 수지 조성물의 용도로는, 후술하는 적층체에 있어서의 수지층을 들

수 있다. 다른 용도로는, 층간 절연막, 솔더 레지스트, 커버레이 필름의 기재 필름을 들 수 있다.

- [0172] 이상 설명한 바와 같이, 수지 파우더 X 또는 파우더 X 를 함유하는 수지 조성물은, D90 이 2.5 ~ 4 μm 인 수지 파우더, 즉 조대 입자가 적은 수지 파우더를 함유한다. 그래서, 표면의 요철이 억제된 수지층을 형성할 수 있다. 또한, 수지 파우더 X 또는 파우더 X 를 함유하는 수지 조성물은, D50 이 0.01 ~ 3 μm 인 수지 파우더, 즉 평균 입경이 충분히 작은 수지 파우더를 함유한다. 그래서, 박형 수지층을 형성할 수 있다. 또한, 수지 파우더가 상기 범위의 입경을 가짐과 함께, F 폴리머가 접착성기를 가지면, 수지 파우더의 분산용 수지에 대한 분산성이 더 양호해진다.
- [0173] 본 발명은 또한, 평판 형상의 기재와 그 기재 상에 형성되며, 수지 파우더 X 로 형성된 수지층을 갖는 적층체의 제조 방법으로서, 수지 파우더 X 와 액상 매체를 함유하는 액상 조성물을 평판 형상의 기재 상에 공급하고 가열하여, 상기 수지 파우더로 형성된 수지층을 기관 상에 얻는, 제조 방법이다.
- [0174] 이러한 적층체는, 평판 형상의 기재와, 기재의 적어도 일방 면에 형성된 수지층을 갖는다. 즉, 적층체는, 기재의 일방 면에만 수지층을 적층시킨 구성이어도 되고, 기재의 쌍방 면에 수지층을 적층시킨 구성이어도 된다.
- [0175] 적층체의 휨을 억제한다는 점, 또는 전기적 신뢰성이 우수한 양면 금속 적층판을 얻는다는 점에서는, 후자의 적층체가 바람직하다. 이 경우, 2 개의 수지층의 조성 및 두께는 동일하거나 상이해도 된다. 적층체의 휨을 억제한다는 점에서는, 2 개의 수지층의 조성 및 두께는 동일한 것이 바람직하다.
- [0176] 수지층은, 본 발명에서의 수지 조성물로 구성되어 있다. 그래서, 상기 서술한 바와 같은 효과를 발휘한다.
- [0177] 수지층의 두께는, 적층체를 프린트 배선판에 사용하는 경우, 그 박형화 및 전기 특성의 밸런스 관점에서, 0.5 ~ 300 μm 가 바람직하고, 3 ~ 200 μm 가 보다 바람직하고, 10 ~ 150 μm 가 더욱 바람직하다.
- [0178] 수지층의 비유전율은, 2 ~ 3.5 가 바람직하고, 2 ~ 3 이 보다 바람직하다. 이 경우, 저유전율이 요구되는 프린트 배선판 등에 적층체를 바람직하게 사용할 수 있고, 그 수지층의 전기 특성 및 접착성의 쌍방이 우수하다.
- [0179] 기재로는, 내열성 수지 필름, 섬유 강화 수지판, 내열성 수지 필름층을 갖는 적층 필름, 섬유 강화 수지층을 갖는 적층 필름을 들 수 있다. 적층체를 플렉시블 프린트 배선판의 기관으로서 사용하는 경우, 기재로는, 내열성 수지 필름이 바람직하다.
- [0180] 내열성 수지 필름은, 1 종 이상의 내열성 수지를 함유하는 필름으로, 단층 필름이어도 되고, 다층 필름이어도 된다.
- [0181] 내열성 수지로는, 폴리이미드 (방향족 폴리이미드 등), 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리알릴술폰 (폴리에테르술폰 등), 방향족 폴리이미드, 방향족 폴리에테르아미드, 폴리페닐렌술폰, 폴리알릴에테르케톤, 폴리이미드이미드, 액정 폴리에스테르를 들 수 있다.
- [0182] 내열성 수지 필름으로는, 폴리이미드 필름이 바람직하다. 폴리이미드 필름은, 폴리이미드로 구성되는 필름이다. 폴리이미드 필름은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 필요에 따라 폴리이미드 이외의 다른 성분을 함유하고 있어도 된다.
- [0183] 내열성 수지 필름의 두께는, 적층체를 프린트 배선판에 사용하는 경우, 그 박형화 및 기계적 강도의 밸런스 관점에서, 0.5 ~ 100 μm 가 바람직하고, 1 ~ 50 μm 가 보다 바람직하고, 3 ~ 25 μm 가 더욱 바람직하다.
- [0184] 내열성 수지 필름은, 내열성 수지 또는 내열성 수지를 함유하는 수지 조성물을, 공지된 성형 방법 (캐스트법, 압출 성형법, 인플레이션 성형법 등) 에 의해 필름 형상으로 성형하는 방법으로 제조할 수 있다. 내열성 수지 필름은, 시판품이어도 된다.
- [0185] 내열성 수지 필름의 표면은, 표면 처리가 실시되어도 된다. 표면 처리 방법으로는, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리를 들 수 있다.
- [0186] 본 발명에서의 적층체는, 기재로서 금속층을 갖는 금속 적층판으로서도 사용할 수 있다. 이 경우, 금속 적층판은, 수지층의 금속층과 반대측인 면에 형성된 기관을 추가로 가져도 된다.
- [0187] 즉, 금속 적층판의 층 구성으로는, 금속층/수지층, 금속층/수지층/금속층, 기관/수지층/금속층, 금속층/수지층/기관/수지층/금속층을 들 수 있다. 여기서, 「금속층/수지층」이란, 금속층과 수지층이 이 순서로 적층된

구성을 나타내며, 다른 층 구성도 마찬가지이다.

- [0188] 금속층을 구성하는 금속으로는, 구리, 구리 합금, 스테인리스강, 니켈, 니켈 합금 (42 합금도 포함한다), 알루미늄, 알루미늄 합금을 들 수 있다.
- [0189] 금속층으로는, 금속박으로 이루어지는 층, 금속 증착막을 들 수 있다.
- [0190] 금속박으로는, 압연 구리박, 전해 구리박을 들 수 있다. 금속박의 표면에는, 녹 방지층 (크로메이트 등의 산화물 피막 등), 내열층 등이 형성되어도 된다. 또한, 수지층과의 밀착성을 향상시키기 위해서, 금속박 표면에 커플링제 처리 등을 실시해도 된다.
- [0191] 금속층의 두께는, 금속 적층판의 용도에 있어서 충분한 기능을 발휘할 수 있는 크기이면 된다.
- [0192] 적층체 (금속 적층판) 는, (i) 수지 조성물인 액상 조성물을 기재 (금속박) 의 표면에 도포하고, 건조에 의해 액상 매체를 제거하고, 필요에 따라 분산용 수지를 경화시키는 방법, (ii) 수지층 (수지 필름) 과 기재 (금속박) 를 열프레스법 등에 의해 압착하는 방법, (iii) 수지층의 표면에 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등에 의해 금속을 증착시키는 방법을 들 수 있다.
- [0193] 또한, 금속 적층판은, 예칭에 의해 금속층을 패턴 회로 (소정의 패턴을 갖는 형상) 로 가공함으로써 프린트 배선판으로서도 사용할 수 있다.
- [0194] 이러한 프린트 배선판에서는, 패턴 회로와 수지층의 계면 요철이 억제된다. 그 결과, 패턴 회로와 수지층의 접착성이 우수함과 함께, 전송 특성이 우수하다.
- [0195] 프린트 배선판에 있어서는, 패턴 회로 상에 층간 절연막과 패턴 회로가 이 순서로 적층되어도 된다. 층간 절연막은, 본 발명에서의 수지 조성물을 사용하여 형성해도 된다.
- [0196] 프린트 배선판에 있어서는, 패턴 회로 상에 솔더 레지스트가 적층되어도 된다. 솔더 레지스트는, 본 발명에서의 수지 조성물을 사용하여 형성해도 된다.
- [0197] 프린트 배선판의 표면에는, 커버레이 필름이 적층되어도 된다. 커버레이 필름은, 기재 필름과, 기재 필름의 표면에 형성된 접착제층으로 구성된다. 커버레이 필름의 기재 필름은, 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 형성해도 된다.
- [0198] 프린트 배선판은, 패턴 회로 상에 본 발명에서의 수지 조성물을 사용한 층간 절연막 (접착제층) 과 커버레이 필름으로서의 폴리이미드 필름이 이 순서로 적층되어도 된다.
- [0199] 이상, 본 발명의 수지 파우더의 제조 방법, 수지 파우더 및 적층체의 제조 방법에 대해서 설명했는데, 본 발명은 진술한 실시형태의 구성에 한정되지 않는다.
- [0200] 예를 들어, 본 발명의 수지 파우더는, 진술한 실시형태의 구성에 있어서, 다른 임의의 구성을 추가해도 되고, 동일한 기능을 발휘하는 임의의 구성으로 치환되어 있어도 된다.
- [0201] 또한, 본 발명의 수지 파우더의 제조 방법 및 적층체의 제조 방법은, 상기 실시형태의 구성에 있어서, 다른 임의의 공정을 추가로 갖고 있어도 되고, 동일한 작용을 발생시키는 임의의 공정으로 치환되어 있어도 된다.
- [0202] **실시예**
- [0203] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이것들에 한정되지 않는다.
- [0204] 1. 원료 파우더의 제조
- [0205] NAH, TFE 및 PPVE 를 사용하여, 국제 공개 제2016/017801호의 단락 [0123] 에 기재된 순서에 따라서 F 폴리머로 이루어지는 원료 파우더를 제조하였다.
- [0206] F 폴리머 중에 함유되는 NAH 단위, TFE 단위 및 PPVE 단위의 비율 (몰%) 은, 이 순서로 0.1, 97.9, 2.0 이었다. F 폴리머의 용점은 300 °C 이고, MFR 은 17.6 g/10 분이었고, 원료 파우더의 D50 은 1554 μm 였다.
- [0207] 또, F 폴리머 중에 함유되는 각 단위의 비율, F 폴리머의 용점, 비유전율 및 MFR, 원료 파우더의 D50 은, 다음과 같이 하여 측정하였다.
- [0208] 용점은, 세이코 인스트루먼트사 제조의 시차 주사 열량계 (DSC-7020) 를 사용하여 측정하였다. F 폴리머의 승온 속도는, 10 °C/분으로 하였다.

- [0209] MFR 은, 테크노세븐사 제조의 멜트 인덱서를 사용하여, 372 °C, 49 N 하중하에서 직경 2 mm, 길이 8 mm 의 노즐로부터 10 분간 (단위 시간) 에 유출되는 F 폴리머의 질량 (g) 을 측정하여 구하였다.
- [0210] 원료 파우더의 D50 은, 이하의 수순으로 구하였다.
- [0211] 위에서부터 차례로, 2.000 메시 체 (눈금 간격 2.400 mm), 1.410 메시 체 (눈금 간격 1.705 mm), 1.000 메시 체 (눈금 간격 1.205 mm), 0.710 메시 체 (눈금 간격 0.855 mm), 0.500 메시 체 (눈금 간격 0.605 mm), 0.250 메시 체 (눈금 간격 0.375 mm), 0.149 메시 체 (눈금 간격 0.100 mm), 받이 접시를 쌓아 올렸다.
- [0212] 맨 위의 체에 원료 파우더를 넣고, 30 분간 진탕기로 체질 분류하였다. 각 체 위에 남은 원료 파우더의 질량을 측정하고, 각 눈금 간격값에 대한 통과 질량의 누계를 그래프에 표시하고, 통과 질량의 누계가 50 % 가 되는 입경을 구하여, 원료 파우더의 D50 으로 하였다.
- [0213] 비유전율은, ASTM D 150 에 준거한 변성기 브릿지법에 따라 온도를 23 °C ± 2 °C 의 범위 내, 상대 습도를 50 % ± 5 %RH 의 범위 내로 유지한 시험 환경에 있어서, 절연 파괴 시험 장치 (야마요 시험기사 제조, YSY-243-100RHO) 를 사용하며 1 MHz 에서 구하여, 폴리머의 비유전율로 하였다.
- [0214] 2. 수지 파우더의 제조
- [0215] (실시에 1)
- [0216] 먼저, 제트 밀 (세이신 기업사 제조, 싱글 트랙 제트 밀 STJ-400 형) 을 사용하여, 원료 파우더를 표 1 에 나타내는 조건에서 1 차 분쇄하여, 해쇄 파우더 (a1) 을 얻었다.
- [0217] 다음으로, 해쇄 파우더 (a1) 을 제트 밀에 재차 투입하고, 표 1 에 나타내는 조건에서 2 차 분쇄하여, 수지 파우더 (b1) 을 얻었다.
- [0218] 다음으로, 고효율 정밀 기류 분급기 (세이신 기업사 제조, 클래식 N-5 형) 를 사용하여, 미소 입자 Y1 을 표 1 에 나타내는 조건에서 분급하여, 수지 파우더 (c1) 을 얻었다.
- [0219] (비교예 1)
- [0220] 2 차 분쇄를 생략하고, 1 차 분쇄만 (1 단계에서의 분쇄) 을 실시한 것 이외에는, 실시에 1 과 동일하게 하여 수지 파우더 (c'1) 을 얻었다.
- [0221] (실시에 2)
- [0222] 먼저, 실시에 1 과 동일한 제트 밀을 사용하여, 원료 파우더를 표 1 에 나타내는 조건에서 1 차 분쇄하여, 해쇄 파우더 (a2) 를 얻었다.
- [0223] 다음으로, 해쇄 파우더 (a2) 를 제트 밀에 재차 투입하고, 표 1 에 나타내는 조건에서 2 차 분쇄하여, 수지 파우더 (b2) 를 얻었다.
- [0224] 다음으로, 실시에 1 과 동일한 분급기를 사용하여, 수지 파우더 (b2) 를 표 1 에 나타내는 조건에서 분급하여, 수지 파우더 (c2) 를 얻었다.
- [0225] (실시에 3)
- [0226] 먼저, 원료 파우더를 액체 질소로 -196 °C 로 냉각시켰다.
- [0227] 다음으로, 해머 밀 (호소카와 마이크론사 및 리퀴드 가스사 제조, 린렉스 밀 LX-0) 을 사용하여, 원료 입자를 표 2 에 나타내는 조건이며 또한 -160 °C 에서 1 차 분쇄하여, 해쇄 파우더 (a3) 을 얻었다.
- [0228] 다음으로, 실시에 1 과 동일한 제트 밀을 사용하여, 해쇄 파우더 (a3) 을 표 2 에 나타내는 조건에서 2 차 분쇄하여, 수지 파우더 (b3) 을 얻었다.
- [0229] (실시에 4)
- [0230] 먼저, 핀 밀 (세이신 기업사 제조, 핀 밀 M-4 형) 을 사용하여, 원료 입자를 표 2 에 나타내는 조건에서 1 차 분쇄하여, 해쇄 파우더 (a4) 를 얻었다.
- [0231] 다음으로, 실시에 1 과 동일한 제트 밀을 사용하여, 해쇄 파우더 (a4) 를 표 2 에 나타내는 조건에서 2 차 분쇄하여, 수지 파우더 (b4) 를 얻었다.

- [0232] (비교예 2)
- [0233] 2 차 분쇄를 생략하고, 1 차 분쇄에 있어서 해머 밀을 사용한 2 회의 분쇄를 실시한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 수지 파우더 (b'3) 을 얻었다.
- [0234] (비교예 3)
- [0235] 2 차 분쇄를 생략하고, 1 차 분쇄에 있어서 핀 밀을 사용한 2 회의 분쇄를 실시한 것 이외에는, 실시예 4 와 동일하게 하여 수지 파우더 (b'4) 를 얻었다.
- [0236] (실시예 5)
- [0237] 1 차 분쇄에 있어서 해머 밀을 사용한 분쇄에 의해 얻어진 해쇄 파우더 (a3) 을, 추가로 실시예 4 와 동일한 핀 밀을 사용하며 분쇄하여, 해쇄 파우더 (a5) 를 얻은 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 수지 파우더 (b5) 를 얻었다.
- [0238] (비교예 4)
- [0239] 1 차 분쇄에 있어서 제트 밀의 조건을 표 3 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 비교예 1 과 동일하게 하여 수지 파우더 (c'6) 을 얻었다.
- [0240] 3. 편면 구리 피복 적층판의 제작
- [0241] 표 1 ~ 표 3 에 나타내는 바와 같이, 소정의 수지 파우더를 사용하며, 다음과 같이 하여 편면 구리 피복 적층판을 제작하였다.
- [0242] 먼저, 300 g 의 수지 파우더와, 30 g 의 논이온성 계면 활성제 (네오스사 제조, 후타젠트 710FL) 와, 330 g 의 N-메틸-2-피롤리돈을, 횡형 볼 밀 포트에 투입한 후, 15 mm 직경의 지르코니아 볼을 충전시키고, 분산 처리함으로써 분산액을 얻었다.
- [0243] 다음으로, 열경화성 변성 폴리이미드 바니시 (피아이 연구소사 제조, 용매 : N-메틸피롤리돈, 고형분 : 15 질량 %) 와 분산액을, 열경화성 변성 폴리이미드와 미소 입자가 질량비로 80 : 20 이 되도록 혼합함으로써 혼합액을 얻었다.
- [0244] 혼합액을 두께 12 μm 인 구리박의 표면에 도포하고, 질소 분위기하에서 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분간 건조시키고, 260 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분 가열한 후, 25 $^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각시켜 두께 5 μm 인 수지층을 갖는 편면 구리 피복 적층판을 얻었다.
- [0245] 4. 측정 및 평가
- [0246] 4-1. 입자의 D50 및 D90 의 측정
- [0247] 레이저 회절·산란식 입도 분포 측정 장치 (호리바 제작소사 제조, LA-920 측정기) 를 사용하여 입자를 수중에 분산시키고, 입도 분포를 측정하여, D50 및 D90 을 산출하였다.
- [0248] 4-2. 반치전폭의 측정
- [0249] 상기에서 얻어진 입도 분포의 곡선으로부터 반치전폭을 구하였다.
- [0250] 4-3. 수지층의 평활성의 평가
- [0251] 제작된 각 편면 구리 피복 적층판의 수지층의 표면을 육안으로 관찰하여, 하기 기준에 따라 수지층의 평활성을 평가하였다.
- [0252] 1 : 줄무늬나 조대 입자에 의해 표면에 요철이 형성되어 있고, 광택이 없다.
- [0253] 2 : 조대 입자에 의한 표면의 거침이 약간 보이지만, 광택이 있다.
- [0254] 3 : 표면이 평탄하고, 광택이 있다.
- [0255] 4-3. 편면 구리 피복 적층판의 박리 강도의 평가
- [0256] 사각 형상 (길이 100 mm, 폭 10 mm) 으로 잘라낸 편면 구리 피복 적층판의 길이 방향의 일단에서부터 50 mm 의 위치를 고정시키고, 인장 속도 50 mm/분으로 길이 방향의 편단에서부터 편면 구리 피복 적층판에 대하여 90 $^{\circ}$ 박리시켰을 때에 가해지는, 최대 하중을 박리 강도 (N/cm) 로 하고, 구리박과 수지층의 박리 강도를 평가하였다.

- [0257] 1 : 박리 강도가 5 N/cm 미만이다.
- [0258] 2 : 박리 강도가 5 N/cm 이상 10 N/cm 이하이다.
- [0259] 3 : 박리 강도가 10 N/cm 초과이다.
- [0260] 이상의 결과와 함께 최종적으로 얻어진 수지 파우더의 원료 파우더로부터의 수율도, 표 1 ~ 표 3 에 나타낸다.

표 1

	분류	주입 수지 파우더	분쇄기 또는 분금기	분쇄 압력 [MPa]	회전수	처리 속도 [kg/h]	회수 입자				원료 파우더로부터의 수율 [%]	수지층의 평활성	박리 강도
							종류	D50 [μm]	D90 [μm]	반지 전폭 [μm]			
실시예 1	1차 분쇄	원료 파우더	싱글 트럭 제트 밀	0.65	—	10	해쇄 파우더 (a 1)	2.9	10	7.2	—	—	—
	2차 분쇄	해쇄 파우더 (a 1)	싱글 트럭 제트 밀	0.65	—	10	수지 파우더 (b 1)	1.7	3.9	2.0	—	3	3
	분금	수지 파우더 (b 1)	고효율 정밀 기류 분금기	—	2000 rpm	10	수지 파우더 (c 1)	1.7	3.8	1.9	96	3	3
비교예 1	1차 분쇄	원료 파우더	싱글 트럭 제트 밀	0.65	—	10	해쇄 파우더 (a 1)	2.9	10	7.2	—	—	—
	분금	해쇄 파우더 (a 1)	고효율 정밀 기류 분금기	—	2000 rpm	10	수지 파우더 (c' 1)	2.1	5.5	3.6	76	1	2
실시예 2	1차 분쇄	원료 파우더	싱글 트럭 제트 밀	0.65	—	25	해쇄 파우더 (a 2)	2.9	5.8	3.2	—	—	—
	2차 분쇄	해쇄 파우더 (a 2)	싱글 트럭 제트 밀	0.65	—	25	수지 파우더 (b 2)	1.9	3.9	1.9	—	3	3
	분금	수지 파우더 (b 2)	고효율 정밀 기류 분금기	—	2000 rpm	10	수지 파우더 (c 2)	1.8	3.7	1.9	95	3	3

[0261]

표 2

	분류	주입 수지 파우더	분쇄기 또는 분급기	분쇄 압력 [MPa]	회전수	처리 속도 [kg/h]	회수 입자				원료 파우더로부터의 수율 [%]	수지층의 평활성	박리 강도
							종류	D50 [μm]	D90 [μm]	반지 전폭 [μm]			
실시에 3	1차 분쇄	원료 파우더	헤머 밀 (냉각 분쇄)	—	80 m/s	3	해쇄 파우더 (a 3)	6.5	14.5	8.3	—	—	
	2차 분쇄	해쇄 파우더 (a 3)	싱클 트렉 제트 밀	0.65	—	25	수지 파우더 (b 3)	2.3	3.7	2.3	100	3	
실시에 4	1차 분쇄	원료 파우더	핀 밀	—	4000 rpm	60	해쇄 파우더 (a 4)	25	78.1	54.9	—	—	
	2차 분쇄	해쇄 파우더 (a 4)	싱클 트렉 제트 밀	0.65	—	10	수지 파우더 (b 4)	1.9	4.0	2.6	100	2	
비교예 2	1차 분쇄	원료 파우더	헤머 밀 (냉각 분쇄)	—	80 m/s	3	해쇄 파우더 (a 3)	6.5	14.5	8.3	—	—	
	2차 분쇄	해쇄 파우더 (a 3)	헤머 밀 (냉각 분쇄)	—	80 m/s	3	수지 파우더 (b 3)	5.8	12.8	7.2	100	1	
비교예 3	1차 분쇄	원료 파우더	핀 밀	—	4000 rpm	60	해쇄 파우더 (a 4)	25	78.1	54.9	—	—	
	2차 분쇄	해쇄 파우더 (a 4)	핀 밀	—	4000 rpm	60	수지 파우더 (b 4)	21.3	68.1	47	100	1	

[0262]

표 3

원료 파우더	회수 입자	처리 속도 [kg/h]	회전수	분쇄 압력 [MPa]	분쇄기 또는 분금기	주입 수지 파우더	분류	원료 파우더 로부더의 수율 [%]	수지층의 평활성	박리 강도
실시에 5	해쇄 파우더 (a'3)	3	80 m/s	—	해머 밀 (냉각 분쇄)	원료 파우더	1차 분쇄	—	—	—
	해쇄 파우더 (a'5)	60	4000 r pm	—	핀 밀	해쇄 파우더 (a'3)		8.3	14.5	8.3
비교예 4	해쇄 파우더 (a'6)	25	—	0.65	싱글 트랙 제트 밀	해쇄 파우더 (a'5)	2차 분쇄	100	3	2
	원료 파우더 (a'6)	3	—	2.5	싱글 트랙 제트 밀	원료 파우더		2.7	11.8	10.3
	수지 파우더 (c'6)	10	2000 r pm	—	고효율 정밀 기류 분금기	해쇄 파우더 (a'6)	본금	58	1	1
	수지 파우더 (c'6)	10	2000 r pm	—	고효율 정밀 기류 분금기	수지 파우더 (a'6)		3.8	3.9	3.8

[0263]

[0264]

[0265]

[0266]

실시에 1 ~ 5 에 있어서는, 편면 구리 피복 적층판의 수지층 내에 조대 입자가 적은 수지 파우더가 응집되지 않고 분산되어 있다. 그래서, 수지층의 표면이 평활하고, 결과적으로 광택면을 형성하고 있다.

비교예 1 ~ 4 에 있어서는, 편면 구리 피복 적층판의 수지층이, 조대 입자가 많은 수지 파우더를 함유하고 있다. 그래서, 조대 입자의 형상을 반영하여, 수지층의 표면에 요철이 생기고, 광택도 상실된다. 이와 같이 수지층의 표면에 요철이 많으면, 프린트 배선판으로 했을 때의 다른 층과의 접착성이 저하되거나, 요철을 따르기 때문에 패턴 회로가 길어져 전송 특성이 저하되거나 한다.

따라서, 수지 파우더는, 수지층 내에 단 (單) 분산될 수 있도록, 조대 입자의 양이 적고 또한 입경이 작아 고른 것이 바람직하다. 이러한 수지 파우더를 제조하기 위해서는, 2 회 이상의 기계적 분쇄 처리에 의해 원료 입

자를 분쇄하는 것, 또한 적어도 최후의 기계적 분쇄 처리를 제트 밀로 하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있다.

- [0267] 5. 수지 파우더를 구성하는 입자의 형상에 관한 검토
- [0268] 5-1. 분산액의 점도의 측정
- [0269] 수지 파우더 (c1) (실시예 1), 수지 파우더 (c'1) (비교예 1) 및 수지 파우더 (c'6) (비교예 4) 를 사용하여, 이하와 같이 하여 분산액을 조제하고, 그 점도를 측정하였다.
- [0270] 먼저, 100 g 의 수지 파우더를, 100 g 의 물에 분산시켜 분산액을 조제하였다.
- [0271] 다음으로, 얻어진 분산액의 점도를, B 형 점도계를 사용하여 실온하 (25 ℃) 에서 회전수가 30 rpm 인 조건하에서 측정하였다. 점도의 값은, 측정을 3 회 반복하고, 3 회분의 측정값의 평균값으로 하였다.
- [0272] 그 결과, 수지 파우더 (c1) 을 분산시킨 분산액의 점도는 150 mPa · s 이고, 수지 파우더 (c'1) 을 분산시킨 분산액의 점도는 405 mPa · s 이고, 수지 파우더 (c'6) 을 분산시킨 분산액의 점도는 500 mPa · s 였다.
- [0273] 이와 같이 수지 파우더 (c'6) 을 분산시킨 분산액의 점도는, 다른 분산액의 점도보다 분명히 높았다. 이것은, 수지 파우더 (c'6) 에 함유되는 입자가 이형 입자인 것을 나타내는 결과이다.
- [0274] 5-2. 수지 파우더의 응집성의 평가
- [0275] 수지 파우더 (c1) (실시예 1), 수지 파우더 (c'1) (비교예 1) 및 수지 파우더 (c'6) (비교예 4) 을 사용하여, 이하와 같이 하여 분산액을 조제하고, 그 점도를 측정하였다.
- [0276] 먼저, 100 g 의 수지 파우더를, 100 g 의 물에 분산시켜 분산액을 조제하였다.
- [0277] 다음으로, 얻어진 분산액을 JIS Z 8801-1:2006 의 200 메시 체에 통과시키고, 체 위에 잔류하는 잔류물을 회수하여, 건조 후의 잔류물의 질량을 측정하였다.
- [0278] 그 결과, 수지 파우더 (c1) 의 경우, 그 잔류물의 양은 1.3 g 이고, 수지 파우더 (c'1) 의 경우, 그 잔류물의 양은 2.1 g 이고, 수지 파우더 (c'6) 의 경우, 그 잔류물의 양은 4.2 g 이었다.
- [0279] 이와 같이 수지 파우더 (c'6) 의 경우의 잔류물의 양은, 다른 수지 파우더의 잔류물의 양보다 분명히 많았다. 이것은, 수지 파우더 (c'6) 에 함유되는 입자가 이형 입자인 것을 나타내는 결과이다.
- [0280] 5-3. 수지 파우더의 유동도의 측정
- [0281] 수지 파우더 (c1) (실시예 1), 수지 파우더 (c'1) (비교예 1) 및 수지 파우더 (c'6) (비교예 4) 에 대해서, 그것들의 유동도를, JIS Z 2502:2012 에 규정된 「금속 분말의 유동성 시험 방법」에 준거하여 측정하였다.
- [0282] 그 결과, 수지 파우더 (c1) 의 유동도는 40 sec/50 g 이고, 수지 파우더 (c'1) 의 유동도는 81 sec/50 g 이고, 수지 파우더 (c'6) 의 유동도는 100 sec/50 g 이었다.
- [0283] 이와 같이 수지 파우더 (c'6) 의 유동도는, 다른 수지 파우더의 유동도보다 분명히 높았다. 이것도, 수지 파우더 (c'6) 에 함유되는 입자가 이형 입자인 것을 나타내는 결과이다.
- [0284] **산업상 이용가능성**
- [0285] 본 발명의 수지 파우더는, 프린트 배선판에 있어서 패턴 회로에 접하는 수지층에 사용하여, 프린트 배선판의 전송 특성을 개선시키는 데에 유용하다. 또한, 본 발명에서의 수지 조성물은, 필름, 함침물 (프리프레그 등) 등이 구비하는 수지층의 제조에 사용할 수 있고, 이형성, 전기 특성, 발수 발유성, 내약품성, 내후성, 내열성, 미끄럼성, 내마모성 등이 요구되는 용도의 성형품의 제조에도 사용할 수 있다. 이러한 수지 조성물로 구성되는 수지층은, 안테나 부품, 프린트 기관, 항공기용 부품, 자동차용 부품, 스포츠용구, 식품 공업용품, 도료, 화장품 등으로서 유용하고, 구체적으로는 파워 모듈의 절연층, 전선 피복재 (항공기용 전선 등.), 전기 절연성 테이프, 석유 굴삭용 절연 테이프, 프린트 기관용 재료, 전극 바인더 (리튬 이차 전지용, 연료 전지용 등.), 카피 롤, 가구, 자동차 대시보드, 가전 제품의 커버, 슬라이딩 부재 (하중 베어링, 미끄럼축, 밸브, 베어링, 기어, 캠, 벨트 컨베이어, 식품 반송용 벨트 등.), 공구 (서블, 줄, 송곳, 톱 등.), 보일러, 호퍼, 파이프, 오븐, 구이형, 슈트, 다이스, 변기, 컨테이너 피복재로서 유용하다.
- [0286] 또 2017년 11월 16일에 출원된 일본 특허 출원 2017-221274호의 명세서, 특허 청구 범위, 요약서 및 도면의 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명의 명세서의 개시로서 도입하는 것이다.

도면

도면1

