(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월28일
(11) 등록번호 10-2775269
(24) 등록일자 2025년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/18 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08K 5/5445 (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01) *C09C 3/12* (2006.01)
H01L 23/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/181 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7017371
(22) 출원일자(국제) 2021년12월16일
심사청구일자 2024년12월13일
(85) 번역문제출일자 2024년05월24일
(65) 공개번호 10-2024-0124903
(43) 공개일자 2024년08월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/046624
(87) 국제공개번호 WO 2023/112281
국제공개일자 2023년06월22일
(56) 선행기술조사문헌
JP2000007319 A
JP2013212956 A
JP2005146141 A
JP2020097498 A

(73) 특허권자
가부시키가이샤 아도마텍쿠스
일본 아이치켕 미요시시 구로자사쵸 마루네 1099 반치 20
(72) 발명자
오가타 고헤이
일본 아이치켕 미요시시 구로자사쵸 마루네 1099 반치 20 가부시키가이샤 아도마텍쿠스 나이
와타나베 유스케
일본 아이치켕 미요시시 구로자사쵸 마루네 1099 반치 20 가부시키가이샤 아도마텍쿠스 나이
도미타 노부타카
일본 아이치켕 미요시시 구로자사쵸 마루네 1099 반치 20 가부시키가이샤 아도마텍쿠스 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 **전자 재료용 필러 및 그 제조 방법, 전자 재료용 슬러리, 그리고 전자 재료용 수지 조성물**

(57) 요 약

전기적 특성이 우수한 전자 재료용 필러를 제공하는 것을 해결해야 할 과제로 한다. 본 발명의 전자 재료용 필러는, 건식법으로 제조된 실리카 입자 재료를 갖고, D50 이 0.2 ㎛ 이상 7.0 ㎛ 이하이다. 또한 본 발명의 전자 재료용 필러는, (BET 비표면적)/(D50 으로부터 산출되는 이론 비표면적) 이 0.85 이상 1.2 이하이거나 (요건 1), 및/또는, D10/D50 이 0.55 이상 0.75 이하이다 (요건 2). 요건 1 및 2 중 적어도 일방을 만족함으로써 Df 값 등의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 여기서 BET 비표면적은 질소를 사용하여 측정한 값이며, D50 은, 50 질량% 적산 직경, 즉 메디안 직경이고, 입경이 작은 쪽에서부터 입자의 질량을 순차적으로 적산하였을 때의 50 질량% 에 있어서의 입경을 의미한다. 동일하게, D10 은 10 질량% 적산 직경이다.

(52) CPC특허분류
C08K 5/5445 (2022.05)
C08K 9/06 (2013.01)
C09C 1/3081 (2013.01)
C09C 3/12 (2013.01)
H01L 23/14 (2013.01)
C01P 2004/62 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

D50 이 0.2 ㎛ 이상 7.0 ㎛ 이하,

(BET 비표면적)/(D50 으로부터 산출되는 이론 비표면적) 이 0.85 이상 1.2 이하이며, 또한 D10/D50 이 0.55 이상 0.75 이하이고,

BET 비표면적에 기초한 단위 표면적 (1 ㎡) 당의 25 ℃ 에서 200 ℃ 까지 가열하였을 때에 발생하는 수분량이 90 ppm 이하,

BET 비표면적에 기초한 단위 표면적 (1 ㎡) 당의 200 ℃ 에서 550 ℃ 까지 가열하였을 때에 발생하는 수분량이 150 ppm 이하인, 건식법으로 제조된 실리카 입자 재료를 갖는 전자 재료용 필러.

청구항 2

D50 이 0.2 ㎛ 이상 2.5 ㎛ 이하,

D10/D50 이 0.62 이상 0.75 이하이고,

BET 비표면적이 4.5 ㎡/g 이하인, 건식법으로 제조된 실리카 입자 재료를 갖는 전자 재료용 필러.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

BET 비표면적에 기초한 단위 표면적 (1 ㎡) 당의 25 ℃ 에서 200 ℃ 까지 가열하였을 때에 생성되는 수분량이 90 ppm 이하,

BET 비표면적에 기초한 단위 표면적 (1 ㎡) 당의 200 ℃ 에서 550 ℃ 까지 가열하였을 때에 생성되는 수분량이 150 ppm 이하인, 전자 재료용 필러.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자 재료는, 고주파 기판인 전자 재료용 필러.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

비닐기 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 관능기를 갖는 실란 화합물에 의해 표면 처리되어 있는 전자 재료용 필러.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 전자 재료용 필러와,

상기 전자 재료용 필러를 분산시키는 분산매를 갖는 전자 재료용 슬러리.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 전자 재료용 필러와,

상기 전자 재료용 필러를 분산시키는 수지 재료를 갖는 전자 재료용 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 전자 재료용 필러를 제조하는 방법으로서,

건식법으로 원료 실리카 입자 재료를 제조하는 원료 실리카 입자 재료 조제 공정과,

상기 원료 실리카 입자 재료를 입경이 큰 분획을 분리하는 분급 공정을 갖고,

상기 분급 공정은,

상기 원료 실리카 입자 재료를 기체 중에 분산시킨 상태에서 원심 분급을 실시하는 공정 또는 분산매 중에 분산시킨 후에 침강 속도의 차에 의해 분리하는 침강 분급 공정을 갖는 전자 재료용 필러의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 분급 공정 후에 건조 공정을 갖는 전자 재료용 필러의 제조 방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서,

(BET 비표면적)/(D50 으로부터 산출되는 이론 비표면적) 이 0.85 이상 1.2 이하인 전자 재료용 필러.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 전자 재료용 필러 및 그 제조 방법, 전자 재료용 슬러리, 그리고 전자 재료용 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 장치의 봉지재, 기판 재료, 그 밖의 전자 재료로서 금속 산화물 입자 재료로 이루어지는 전자 재료용 필러가 채용되고 있으며, 특히 수지 재료 중에 전자 재료용 필러를 분산시킨 수지 조성물이 알려져 있다 (특허문헌 1, 2 등).

[0003] 그런데, 특허문헌 2 에는, 금속 산화물 입자 재료를 수지 재료 중에 분산시킨 수지 조성물을 전자 재료에 응용할 때에, 분산시키는 금속 산화물 입자 재료에 대해 물리 흡착수의 양을 50 ppm 이하로 함으로써 프레셔 쿠커 시험의 결과가 바람직해지는 것이 개시되어 있다. 또한, 실리카는 200 ℃ 를 초과하여 가열하면 표면 OH 기 (결합수) 가 제거되기 시작하기 때문에 (예를 들어 비특허문헌 1 참조), 실리카의 물리 흡착수는 200 ℃ 까지 가열함으로써 측정한다.

[0004] 여기서, 특허문헌 2 에 개시된 발명에 있어서는, 청구항 1 에 입경이 20 ~ 100 ㎛ 라고 규정되어 있는 바와 같이, 비교적 입경이 큰 입자를 취급하는 것을 상정하고 있다. 최근의 전자 재료용 필러는 반도체 소자 구조나 회로의 미세화에 수반하여 입경이 서브미크론에서 나노미터 오더로까지 작아지고 있다. 물리 흡착하고 있는 수분량은 입자 재료의 표면적에 비례하여 커지기 때문에, 입경이 작아지면 표면적도 커져 물리 흡착수의 양도 커진다. 예를 들어, 입경이 서브미크론에서 나노미터 오더가 된 입자 재료에서는, 특허문헌 2 에서 규정하는 바의「수분량을 50 ppm 이하」와 동등한 수분량은 수십 배가 되어 1000 ppm 을 초과하는 양이 되었다.
그 정도의 수분량을 목표로 해서 수분량을 감소시키는 것을 목적으로 하여 가열하더라도 전기적 특성의 향상을 실현할 수 있을 정도로까지 포함되는 수분 (결합수 등) 을 감소시키는 것은 기대할 수 없고, 충분한 전기적 특성은 되지 않았다. 특히 물리 흡착수의 양을 줄여도, 그 후에 공기 중의 수분이 신속하게 재결합하는 경우도 있었다.

[0005] 그래서 특허문헌 3 에서는, 특정한 표면 처리와 그 밖의 구성을 조합함으로써 수분의 함유량을 저감시킨 실리카 입자 재료로 이루어지는 전자 재료용 필러를 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소58-138740호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 소60-199020호 (청구항 1, 2 등)

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2020-097498호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 분립체의 표면 화학과 부착 현상, 치카자와 마사토시, 타케이 타카시, 일본 해수 학회지, 1987년 41 권 4 호 p.168-180

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그런데, 최근의 전자 재료에 대한 요구는 그칠 줄을 모르고, 종래보다 높은 성능을 갖는 재료가 갈망되고 있다. 특허문헌 3 에서 제공된 전자 재료용 필러에 대해서도 더욱 고성능의 것이 요구되고 있다.

[0009] 본 발명자들은, 상기 실정을 감안하여, 전기적 특성이 우수한 전자 재료용 필러 및 그 제조 방법, 전자 재료용 슬러리, 전자 재료용 수지 조성물을 제공하는 것을 해결해야 할 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] (1) 상기 과제를 해결하는 본 발명의 전자 재료용 필러는, 건식법으로 제조된 실리카 입자 재료를 갖고, D50 이 0.2 ㎛ 이상 7.0 ㎛ 이하이다. 또한 본 발명의 전자 재료용 필러는, (BET 비표면적)/(D50 으로부터 산출되는 이론 비표면적) 이 0.85 이상 1.2 이하이거나 (요건 1), 및/또는, D10/D50 이 0.55 이상 0.75 이하이다 (요건 2).

[0011] 상기 서술한 요건 1 및 2 중 적어도 일방을 만족함으로써 Df 값 등의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 여기서 BET 비표면적은 질소를 사용하여 측정한 값이며, D50 은, 50 질량% 적산 직경, 즉 메디안 직경이고, 입경이 작은 쪽에서부터 입자의 질량을 순차적으로 적산하였을 때의 50 질량% 에 있어서의 입경을 의미한다. 동일하게, D10 은 10 질량% 적산 직경이다.

[0012] (2) 상기 과제를 해결하는 본 발명의 전자 재료용 필러의 제조 방법은, 상기 서술한 (1) 의 전자 재료용 필러를 제조하는 방법으로서, 건식법으로 원료 실리카 입자 재료를 제조하는 원료 실리카 입자 재료 조제 공정과, 상기 원료 실리카 입자 재료를 입경이 큰 분획을 분리하는 분급 공정을 갖는다.

[0013] 분급 공정에서는, 입경이 작은 입자를 제거하고 있다. 입경이 작은 입자는 입경이 큰 입자보다 상대적으로 수분의 함유량이 많기 때문에, 입도 분포를 조절함으로써 수분의 함유량을 적게 할 수 있고, 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 또, 입경이 작은 입자는 입경이 큰 입자보다 상대적으로 실란올기가 많이 존재하기 때문에, 입도 분포를 조절함으로써 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 전자 재료용 필러는, 상기 구성을 가짐으로써 Df 값 등의 전기적 특성이 우수하다. 특히 본 발명의 전자 재료용 필러의 제조 방법에 의해 바람직하게 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 전자 재료용 필러 및 그 제조 방법, 전자 재료용 슬러리, 그리고 전자 재료용 수지 조성물에 대해, 이하 실시형태에 기초하여 상세하게 설명을 실시한다.

[0016] (전자 재료용 필러)

[0017] 본 실시형태의 전자 재료용 필러는, 반도체 등의 전자 부품의 봉지재, 언더필, 기판 재료, 전열 재료 등의 재료로서 사용할 수 있다. 특히 고주파 (예를 들어 1 GHz 이상) 용의 전자 부품에 관련되는 용도에 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 고주파를 취급하는 전자 기기의 기판을 구성하기 위해 바람직하게 채용할 수 있다. 또, 후술하는 전자 재료용 슬러리, 전자 재료용 수지 조성물에 사용하는 필러로서 사용하는 것이 바람

직하다.

[0018] 본 실시형태의 전자 재료용 필러는, D50 이 0.2 ㎛ 이상 7.0 ㎛ 이하이다. D50 은, LA750 500 모드 (호리바 제작소) 에 의해 측정한 값이다. D50 으로는, 하한값이 0.3 ㎛, 0.5 ㎛, 1.0 ㎛ 인 것이 바람직하고, 상한값이 5.0 ㎛, 3.5 ㎛, 2.5 ㎛ 인 것이 바람직하다. 이들 하한값 및 상한값은 임의로 조합 가능하다. 입경은 레이저 산란법으로 측정할 수 있다. 실리카 입자 재료는, 이하의 요건 1 및 2 중 적어도 일방을 만족하고, 바람직하게는 요건 1 및 2 의 쌍방을 만족한다.

[0019] 요건 1 은, (BET 비표면적)/(D50 으로부터 산출되는 이론 비표면적) 이 0.85 이상 1.2 이하이다. 비표면적의 측정은 질소에 의한 BET 법으로 측정한 값이다. D50 으로부터 산출되는 이론 비표면적이란, 실리카 입자 재료가 구 (球) 인 것으로 가정하였을 때에 D50 의 값으로부터 산출되는 표면적이며, 구체적으로는, 비표면적 = 6/(D50 × 진비중) 의 식에 의해 산출된다.

[0020] (BET 비표면적)/(D50 으로부터 산출되는 이론 비표면적) 에 대해서는, 명세서 중에 있어서 적절히「비표면적 계수」라고 칭하는 경우가 있다. 비표면적 계수는, 하한값이 0.90, 0.95, 상한값이 1.18, 1.15, 1.10 을 예시할 수 있고, 그들 하한값 및 상한값은 임의로 조합 가능하다. 비표면적 계수는 1 에 가까운 쪽이 바람직하다.

[0021] 비표면적 계수가 1 보다 큰 경우에는, 소입경의 입자를 제거함으로써 1 에 근접시킬 수 있고, 1 보다 작은 경우에는, 조대 입자를 제거함으로써 1 에 근접시킬 수 있다.

[0022] BET 비표면적에 대해서는 특별히 한정하지 않지만, 0.3 ㎡/g 이상, 10 ㎡/g 이하인 것이 바람직하다. 비표면적의 하한값으로는, 0.7 ㎡/g 을 예시할 수 있고, 상한으로는, 1.5 ㎡/g, 4.5 ㎡/g, 8 ㎡/g 을 예시할 수 있다. 이들 하한값 및 상한값은 임의로 조합 가능하다.

[0023] 요건 2 는, D10/D50 이 0.55 이상 0.75 이하이며, 하한값은 0.60, 0.65, 상한값은 0.70 이고, 하한값 및 상한값은 임의로 조합 가능하다. D10/D50 의 최대값은 1 이고, 1 에 근접시키려면 소입경의 입자를 제거함으로써 달성할 수 있다.

[0024] 본 실시형태의 전자 재료용 필러는, 건식 방법에 의해 제조된 실리카 입자 재료를 갖는 입자 재료이다. 중실 (中實) 이어도 중공이어도 그것들의 혼합물이어도 상관없다. 입자 재료는, 구형인 것이 바람직하다. 예를 들어 구형도의 하한값이 0.9, 0.95, 0.98, 0.99 인 것이 바람직하다.

[0025] 전자 재료용 필러 중에 함유되는 실리카 입자 재료의 함유량은 특별히 한정하지 않지만, 함유량의 하한값이 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 95 %, 100 % 를 예시할 수 있다. 실리카 입자 재료 이외에 함유할 수 있는 입자 재료로는, 알루미나, 지르코니아, 티타니아 등의 무기 산화물, 질화붕소, 질화알루미늄 등의 무기 질화물, 티탄산바륨, 티탄산칼슘, 티탄산스트론튬 등, 불소 수지 등의 수지 재료이고, 실리카 입자 재료와는 다른 입자 재료로서 혼합해도, 실리카 입자 재료 중에 함유되어 있어도 상관없다. 무기 산화물에 대해서는, 그것들이나 실리카 등의 복합 산화물을 채용할 수 있다.

[0026] 건식법이란, 물과의 접촉을 하지 않고 실리카 입자 재료를 형성하는 방법이다. 구체적인 건식법으로는, 금속 규소로 이루어지는 분립체를 산화 분위기 가스 중에서 연소, 급랭시킴으로써 실리카 입자 재료를 조제하는 VMC 법이나, 실리카로 이루어지는 분립체를 화염 중에 투입함으로써 용융시킨 후에 급랭시켜 실리카 입자 재료로 하는 용융법 등이 있다. 그 후에 있어서도 물에 접촉시키지 않고 있는 것이 바람직하다. 물에 접촉한 경우에는 가열에 의해 수분량을 감소시키고 있는 것이 바람직하다. 바람직한 수분량으로는 후술한다.

[0027] VMC 법, 용융법은, 화염 등의 고온 분위기하에 투입하여 연소시키거나, 가열 용융시키거나 할 때 이후에 있어서 물에 접촉시키지 않음으로써 건식으로의 제조 방법 (본 명세서에 있어서의 건식법) 으로서 취급된다. VMC 법, 용융법 모두, 투입하는 분립체의 입도 분포나, 투입하는 양을 조절함으로써 조제되는 실리카 입자 재료의 입도 분포를 제어할 수 있다. 예를 들어, 투입하는 분립체의 입경이 작거나, 투입하는 양이 적거나 할수록 조제되는 실리카 입자 재료의 입경도 작아진다.

[0028] 또한, VMC 법, 용융법에 있어서, 원료가 되는 분립체를 투입하는 고온 분위기에 존재하는 수분량을 낮게 하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 원료가 되는 분립체는, 어떠한 분산매에 분산시켜 반송하는데, 그 분산매 중의 수분을 제거하는 것이 바람직하다. 또, VMC 법에 있어서의 산화 분위기 가스, 용융법에 있어서의 고온 분위기에 있어서 함유하는 수분을 제거하는 것이 바람직하다. 수분의 제거는 일반적인 제습법 (온도를 저하시켜 함유하는 수분을 응축 제거하거나, 건조제로 수분을 제거하는 등) 을 채용할 수 있는 것 외에, 원래 포함

되는 수분량이 낮을 때 (계절이나 기후 등에 따라 변화하는 공기를 이용한다) 에 조작을 실시함으로써도 달성할 수 있다.

[0029] 본 실시형태의 전자 재료용 필러는, BET 비표면적에 기초한 단위 표면적당에서 가열에 의해 발생하는 수분량이 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 먼저, 25 ℃ 에서 200 ℃ 까지 가열하였을 때에 발생하는 수분량 (이하「발생 수량 200 ℃」라고 칭한다) 이, 90 ppm/㎡ 이하인 것이 바람직하고, 나아가서는 80 ppm/㎡, 60 ppm/㎡ 이하인 것이 바람직하다. 또, 200 ℃ 에서 550 ℃ 까지 가열하였을 때에 발생하는 수분량 (이하「발생 수량 550 ℃」라고 칭한다) 이, 100 ppm/㎡, 150 ppm/㎡ 이하인 것이 바람직하고, 나아가서는 120 ppm/㎡ 이하인 것이 바람직하다.

[0030] 발생 수량 200 ℃ 는, 상온 (25 ℃) 에서 200 ℃ 까지의 승온에 수반하여 발생하는 수분량의 백만분율을 BET 비표면적에 기초한 단위 표면적으로 나눈 값이다. 발생 수량 200 ℃ 에 있어서의 수분량의 백만분율은, 상온 (25 ℃) 에서 200 ℃ 까지의 승온에 수반하여 발생하는 수분의 양을 칼 피셔법에 의해 측정하고, 측정한 대상의 전자 재료용 필러의 질량을 기준으로 하여 산출한다.

[0031] 발생 수량 550 ℃ 는, 200 ℃ 에서 550 ℃ 까지의 승온에 수반하여 발생하는 수분량의 백만분율을 BET 비표면적에 기초한 단위 표면적으로 나눈 값이다. 발생 수량 550 ℃ 에 있어서의 수분량의 백만분율은, 200 ℃ 에서 550 ℃ 까지의 승온에 수반하여 발생하는 수분의 양을 칼 피셔법에 의해 측정하고, 측정한 대상의 전자 재료용 필러의 질량을 기준으로 하여 산출한다.

[0032] 본 실시형태의 전자 재료용 필러는, 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다. 표면 처리는 특별히 한정하지 않지만, 비닐기, 페닐기, 페닐아미노기, 탄소수 4 이상의 알킬기, 메타크릴기, 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 관능기를 갖는 실란 화합물에 의해 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다. 실란 화합물의 처리량으로는 후술하는 전자 재료용 필러의 제조 방법에서 설명하기 때문에 생략한다.

[0033] (전자 재료용 필러의 제조 방법)

[0034] 본 실시형태의 전자 재료용 필러의 제조 방법은, 상기 서술한 본 실시형태의 전자 재료용 필러를 바람직하게 제조할 수 있는 제조 방법이며, 원료 실리카 입자 재료 조제 공정과, 분급 공정과 그 밖에 필요에 따라 채용되는 공정을 갖는다.

[0035] 원료 실리카 입자 재료 조제 공정은, 원료 실리카 입자 재료를 건식법에 의해 제조하는 공정이다. 건식법으로는, 금속 규소를 포함하는 원료 입자 재료를 고온의 산화 분위기하에 투입함으로써 금속 규소를 산화시켜 폭발적으로 연소시킨 후에 급랭시킴으로써 실리카를 형성하는 이른바 VMC 법, 실리카로 이루어지는 원료 입자 재료를 실리카의 융점 이상의 고온 분위기하에 투입함으로써 용융시킨 후에 급랭시킴으로써 실리카를 형성하는 이른바 용융법 등을 채용할 수 있다. VMC 법의 원료인 금속 규소, 용융법의 원료인 실리카로 이루어지는, 원료 입자 재료는, 금속 규소나 실리카 이외의 재료를 함유할 수도 있다. 얻어진 원료 실리카 입자 재료는, 수분에 접촉시키지 않는 것이 바람직하다. 수분에 접촉시키지 않는다는 것은, 액체의 물에 접촉시키지 않고, 나아가서는 결로되는 조건의 분위기하에 노출시키지 않는 것을 의미한다.

[0036] 분급 공정은, 원료 실리카 입자 재료를 입경이 큰 분획을 분리하는 공정이다. 분급 공정은, 원료 실리카 입자 재료로부터 입경이 큰 분획을 취출하는 방법, 입경이 작은 분획을 제거함으로써 입경이 큰 분획을 남기는 방법을 분급 조작으로서 채용할 수 있다. 분급 조작은, 액체 중, 기체 중의 어느 분위기하에서도 실시할 수 있다. 필요한 입도 분포가 될 때까지를 분급 조작을 반복한다. 원심력 등의 가속도를 부가함으로써 분급 속도 및 정밀도를 향상시킬 수 있다.

[0037] 분급 공정은 수분을 포함하지 않는 분위기하에서 실시하는 것이 바람직하다. 수분을 포함하는 분위기하에서 분급 공정을 실시한 경우에는, 가열 공정에 의해 수분을 제거하는 수분 제거 공정을 갖는 것이 바람직하다. 수분 제거 공정에 있어서의 가열 온도의 하한값으로는, 200 ℃, 550 ℃ 등을 예시할 수 있고, 상한값으로는 원료 실리카 입자 재료가 소결되지 않는 온도로 한다. 소결되는지의 여부는 가열 시간에 따라서도 상이하며, 해쇄에 의해 1 차 입자로까지 분리할 수 있는 경우에는 소결되어 있지 않은 것으로 판단할 수 있다.

[0038] 「수분을 포함하지 않는 분위기」란, 분급 공정을 액체 중에서 실시하는 경우에는, 그 액체에 포함되는 수분의 함유량이 1000 ppm 이하 (바람직하게는 500 ppm 이하) 인 것을 의미한다.

[0039] 분급 공정으로서 구체적으로 채용할 수 있는 방법으로는, 선회류 등의 흐름을 사용하여 분급하는 방법 (기류 분급법), 원료 실리카 입자 재료를 그대로 사용하여 체에 의해 분급하는 방법, 침강 속도의 차에 의해 분급하는

방법 등의 일반적인 분급 방법 외에, 원료 실리카 입자 재료를 알칼리 용액에 침지시켜 용해시킴으로써 입경이 작은 입자가 먼저 용해되어 없어지는 것을 이용하여 입경이 작은 분획을 선택적으로 제거하는 방법을 예시할 수 있다.

[0040] 특히 기류 분급법을 채용하는 것이 바람직하다. 기류 분급법은, 수분에 접촉할 우려가 적고, 분급 중에 체 등에 접촉하여 불순물이 혼입될 우려도 적은 분급 방법이다.

[0041] 또 원료 실리카 입자 재료를 분산매 중에 분산시킨 후에 입경의 대소에 따른 침강 속도의 차를 이용하여 입경이 큰 분획을 분리하는 공정을 채용할 수도 있다. 구체적으로는 입경이 큰 분획인 침강층을 회수하는 것이 바람직하다. 채용하는 분산매로는 특별히 한정되지 않고, 물이나 유기 용매를 단독 또는 혼합물로서 채용할 수 있다. 유기 용매를 채용하는 경우에는, 수분의 함유량이 적은 것이 바람직하다. 유기 용매 중에 포함되는 수분의 함유량의 상한값으로는, 1000 ppm, 500 ppm 을 예시할 수 있다. 유기 용매를 선택하는 이유는, 원료 실리카 입자 재료에 대한 물의 흡습을 방지하기 때문이다.

[0042] 유기 용매로는, 건조에 의해 실리카 입자 재료로부터 제거하는 것이 용이한 것이 바람직하다. 유기 용매로는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올 등의 알코올류, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤 등의 케톤류를 예시할 수 있다.

[0043] 분산매 중에 원료 실리카 입자 재료를 분산시키는 농도로는 특별히 한정하지 않지만, 전체의 질량을 기준으로 하여, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 % 를 예시할 수 있다.

[0044] 액체를 사용하여 분급하는 경우에는 사용한 액체를 제거하는 공정 (액체 제거 공정) 을 갖는다. 기류 분급법이어도 액체 제거 공정과 유사한 건조 공정을 가질 수 있다. 액체로서 유기 용매를 사용한 경우에는 액체 제거 공정으로서의 유기 용매 제거 공정을 구비한다. 제거 공정은, 분급된 입경이 큰 분획으로부터 액체를 제거하는 공정이다. 액체의 구체적인 제거 방법은 특별히 한정하지 않지만, 액체를 증발시킴으로써 제거하는 건조 공정을 채용하는 것이 바람직하다.

[0045] 건조 공정은, 가열하거나, 건조된 기체를 이송하거나, 감압하거나, 이들 조작을 조합하거나 하여 실시할 수 있다. 건조 공정에 의해 입자가 응집되는 경우가 있기 때문에, 건조 공정 후에 해쇄하는 공정을 가질 수도 있다. 앞서 서술한 수분 제거 공정으로서 건조 공정을 채용하는 경우에는, 수분 제거 공정과 동시에 실시해도 된다.

[0046] 그 밖의 공정으로서 표면 처리 공정을 가질 수 있다. 표면 처리는 특별히 한정하지 않지만, 비닐기, 페닐기, 페닐아미노기, 탄소수 4 이상의 알킬기, 메타크릴기, 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 관능기를 갖는 실란 화합물에 의해 표면 처리하는 것이 바람직하다. 표면 처리는, 건조 공정 후의 건조 상태의 실리카 입자 재료에 실시해도 되고, 분급 공정 중의 유기 용매에 분산된 상태에서 실시해도 된다.

[0047] 표면 처리는, 2 회 이상으로 나눠 실시할 수도 있다. 예를 들어, 앞서 서술한 표면 처리를 실시한 후, 오르가노실라잔으로 표면 처리를 실시함으로써 표면에 존재하는 OH 기를 감소시킬 수 있다. 표면에 존재하는 OH 기는 결합수에도 관련되기 때문에, 오르가노실라잔을 표면의 OH 기에 반응시킴으로써 결합수의 양을 감소시킬 수 있다. 여기서, 반응시키는 오르가노실라잔은 특별히 한정하지 않지만 헥사메틸디실라잔을 예시할 수 있다. 오르가노실라잔으로 표면 처리하는 양으로는 표면에 존재하는 OH 기를 전부 반응시킬 수 있는 양 또는 과잉량으로 하는 것이 바람직하다.

[0048] 실란 화합물에 의한 표면 처리는, 실란 화합물을 직접 실리카 입자 재료에 접촉시키거나, 실란 화합물을 포함하는 표면 처리제 (예를 들어 실란 화합물을 용매에 용해시킨 용액) 를 실리카 입자 재료의 표면에 접촉시킴으로써 실시한다.

[0049] 실란 화합물의 처리량으로는, 표면 처리 전의 전자 재료용 필러의 표면에 존재하는 OH 기의 전부와 반응할 수 있는 양을 100 % 로 하여, 200 %, 150 %, 120 %, 100 %, 80 %, 50 % 등을 채용할 수 있다. 이들 하한값 및 상한값은 임의로 조합 가능하다.

[0050] (전자 재료용 슬러리)

[0051] 본 실시형태의 전자 재료용 슬러리는, 상기 서술한 본 실시형태의 전자 재료용 필러를 분산매 중에 분산시킨 조성물이다. 본 실시형태의 전자 재료용 슬러리는 반도체 기판 재료 등에 사용할 수 있고, 특히 고주파 기판 재료에 사용하는 것이 바람직하다. 분산매는, 수분을 실질적으로 함유하지 않고, 특히 수분의 함유량이

1000 ppm 이하인 것이 바람직하고, 500 ppm 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0052] 전자 재료용 슬러리에 있어서의 전자 재료용 필러와 분산매의 혼합비는 특별히 한정하지 않지만 전자 재료용 필러의 함유량은 가능한 한 많은 쪽이 바람직하다. 또한, 전자 재료용 필러의 혼합량이 많아지면 점도가 높아지는 경향이 있기 때문에, 취급성을 고려하여 허용되는 한의 점도가 될 때까지 전자 재료용 필러를 혼합할 수 있다. 예를 들어 (전자 재료용 필러) : (분산매) 는 질량비로 20 : 80 ~ 80 : 20 정도로 혼합할 수 있다.

[0053] 분산매로는 특별히 한정하지 않지만, 실리콘 오일, 메틸에틸케톤, 알코올, 헥산 등의 유기 용매나, 에폭시 수지 전구체, 폴리에스테르 전구체, 실리콘 수지 전구체 등의 수지 전구체 등을 들 수 있다.

[0054] 전자 재료용 필러는 표면 처리가 이루어져 있는 것이 바람직하다. 표면 처리에서는 사용하는 분산매나 최종적으로 사용될 때에 전자 재료용 필러가 접촉하는 상대 부재와의 사이에서의 친화성을 향상시킬 수 있는 관능기를 도입하는 것이 바람직하다.

[0055] (전자 재료용 수지 조성물)

[0056] 본 실시형태의 전자 재료용 수지 조성물은, 전술한 전자 재료용 필러와 그 전자 재료용 필러를 분산시키는 수지 재료로 이루어지는 경화물이다. 수지 재료는, 수분의 함유량이 1000 ppm 이하인 것이 바람직하고, 500 ppm 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0057] 전자 재료로는, 고주파 기판 등의 고주파 용도에 사용하는 것에 적용하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 전자 재료용 필러는 Df 값이 낮기 때문에 고주파를 흘리는 용도에 사용해도 손실의 발생을 줄일 수 있다.

[0058] 전자 재료용 수지 조성물에 있어서의 전자 재료용 필러와 수지 재료의 혼합비는 특별히 한정하지 않지만 전자 재료용 필러의 함유량은 가능한 한 많은 쪽이 바람직하다. 예를 들어 전자 재료용 필러 : 수지 재료는 질량비로 10 : 90 ~ 90 : 10 정도로 혼합할 수 있다.

[0059] 수지 재료로는 특별히 한정하지 않지만, 열경화성 수지 (혼합할 때에는, 경화 전, 경화 후 중 어느 상태여도 된다), 열가소성 수지 등의 일반적인 수지 재료, 예를 들어, 에폭시 수지, 멜라민 수지, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르, 실리콘 수지, 액정 폴리머 (LCP), 폴리이미드, 고리형 올레핀 폴리머 (COP), 폴리페닐렌옥사이드 (PPO) 를 들 수 있다. 수지 재료는, 단일로 사용하거나, 또는, 복수 종류의 수지 재료를 혼합 (알로이화 등) 하여 사용하거나 할 수 있다. 수지 재료는, 수분의 함유량이 1000 ppm 이하인 것이 바람직하고, 500 ppm 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0060] 전자 재료용 필러는 표면 처리가 이루어져 있는 것이 바람직하다. 표면 처리에서는 사용하는 수지 재료와의 사이에서의 친화성을 향상시킬 수 있는 관능기를 도입하는 것이 바람직하다.

[0061] 또한 그 밖의 공정으로서 가열 공정을 가질 수 있다. 가열 공정은 가열에 의해 전자 재료용 필러 중에 함유하는 수분을 제거하는 공정이다. 건식법에 의해 원료 실리카 입자 재료를 제조한 경우에도 분위기 중에 존재하는 수분이 원료 실리카 입자 재료의 표면에 부착되는 경우가 있기 때문에, 가열에 의해 수분의 함유량을 감소시킨다.

[0062] 예를 들어, 550 ℃ 정도, 나아가서는 550 ℃ 이상에서 가열함으로써 발생 수량 550 ℃ 나, 발생 수량 200 ℃ 의 값을 효과적으로 감소시킬 수 있다. 가열 공정은 실리카 입자 재료가 용융되거나, 소결되거나 하지 않을 정도의 온도에서 실시한다. 가열 공정을 채용하는 것은 제조 공정 중의 어느 때여도 되지만, 특히 원료 실리카 입자 재료 조제 공정에서 실리카 입자 재료를 조제하는 것과 동시에 가열을 실시하는 것이 바람직하다.

[0063] 구체적인 가열 방법으로는, 전열로, 가스로를 사용하여 가열하는 방법이다. 구체적인 장치로는, 로터리 킬른이나, 유동층로, 소성로 등을 들 수 있다. 가열시의 분위기로는 특별히 한정하지 않지만, 예를 들어, 가열 분위기로서, 질소 · 아르곤 · 건조 공기 등을 채용할 수 있다.

[0064] 실시예

[0065] 본 발명의 전자 재료용 필러 및 그 제조 방법에 대해 실시예에 기초하여 이하 상세하게 설명을 실시한다.

[0066] (시료의 조제)

[0067] · 시험예 1, 10 (D10 : 1.7 ㎛, D50 : 2.5 ㎛)

[0068] VMC 법에 의해 제조한 실리카를 원료 실리카 입자 재료로 하였다 (원료 실리카 입자 재료 조제 공정). 원료 실리카 입자 재료는, D50 이 1.9 ㎛, D10 이 1.0 ㎛ 였다. 이 원료 실리카 입자 재료를 기류 분급에 의해

입경이 큰 분획을 분급하였다 (분급 공정). 얻어진 입경이 큰 분획에 포함되는 실리카 입자 재료에 대하여 실란 화합물로서의 비닐트리메톡시실란을 반응시켰다 (제 1 표면 처리 공정). 헥사메틸디실라잔을 반응시켜 본 시험예의 시험 시료로 하였다 (제 2 표면 처리 공정). 이 실리카 입자 재료의 비표면적은, 1.1 ㎡/g 이었다. 표면 처리 공정을 실시하지 않은 것을 시험예 10 의 시험 시료로 하였다.

[0069] · 시험예 2, 3 (D10 : 1.7 ㎛, D50 : 2.5 ㎛)

[0070] 비닐트리메톡시실란 대신에 페닐트리메톡시실란을 사용한 것 이외에는 시험예 1 과 동일한 방법으로 전자 재료용 필러를 제조하여 시험예 2 의 시험 시료로 하였다. 비닐트리메톡시실란 대신에 N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란을 사용한 것 이외에는 시험예 1 과 동일한 방법으로 전자 재료용 필러를 제조하여 시험예 3 의 시험 시료로 하였다.

[0071] · 시험예 4, 5, 12 (D10 : 0.4 ㎛, D50 : 0.7 ㎛)

[0072] VMC 법으로 제조하고, D50 이 0.5 ㎛, D10 이 0.3 ㎛ 인 원료 실리카 입자 재료를 사용한 것 이외에는 시험예 1, 2 와 동일하게 해서 전자 재료용 필러를 제조하여, 각각 시험예 4 (비닐트리메톡시실란), 시험예 5 (페닐트리메톡시실란) 의 시험 시료로 하였다. 표면 처리에 사용한 처리제의 양은 단위 표면적으로 동일한 양으로 하였다. 표면 처리 공정을 실시하지 않은 것을 시험예 12 의 시험 시료로 하였다.

[0073] · 시험예 6, 7, 11 (D10 : 1.4 ㎛, D50 : 2.3 ㎛)

[0074] VMC 법으로 제조하고, D50 이 2.0 ㎛, D10 이 1.1 ㎛ 인 원료 실리카 입자 재료를 사용한 것 이외에는 시험예 1, 2 와 동일하게 해서 전자 재료용 필러를 제조하여, 각각 시험예 6 (비닐트리메톡시실란), 시험예 7 (페닐트리메톡시실란) 의 시험 시료로 하였다. 표면 처리에 사용한 처리제의 양은 단위 표면적으로 동일한 양으로 하였다. 표면 처리 공정을 실시하지 않은 것을 시험예 11 의 시험 시료로 하였다.

[0075] · 시험예 8, 13 (D10 : 2.7 ㎛, D50 : 4.8 ㎛)

[0076] 용융법으로 제조하고, D50 이 4.4 ㎛, D10 이 1.5 ㎛ 인 원료 실리카 입자 재료를 사용한 것 이외에는 시험예 1 과 동일하게 해서 전자 재료용 필러를 제조하여, 시험예 8 의 시험 시료로 하였다. 표면 처리에 사용한 처리제의 양은 단위 표면적으로 동일한 양으로 하였다. 표면 처리 공정을 실시하지 않은 것을 시험예 13 의 시험 시료로 하였다.

[0077] · 시험예 9, 14 (D10 : 3.8 ㎛, D50 : 7.0 ㎛)

[0078] 용융법으로 제조하고, D50 이 6.8 ㎛, D10 이 2.4 ㎛ 인 원료 실리카 입자 재료를 사용한 것 이외에는 시험예 1 과 동일하게 해서 전자 재료용 필러를 제조하여, 시험예 9 의 시험 시료로 하였다. 표면 처리에 사용한 처리제의 양은 단위 표면적으로 동일한 양으로 하였다. 표면 처리 공정을 실시하지 않은 것을 시험예 14 의 시험 시료로 하였다.

[0079] · 시험예 15 (D10 : 1.3 ㎛, D50 : 2.2 ㎛)

[0080] VMC 법으로 제조하고, D50 이 1.9 ㎛, D10 이 1.0 ㎛ 인 원료 실리카 입자 재료를 사용한 것, 물을 사용하여 분급한 것, 및 표면 처리를 실시하지 않은 것 이외에는 시험예 1 과 동일하게 해서 전자 재료용 필러를 제조하여, 시험예 15 의 시험 시료로 하였다. 물에 분산을 시켜 분급함으로써, 수분량이 높아졌다.

[0081] · 시험예 16 ~ 20

[0082] VMC 법으로 제조하고, 표 3 에 나타내는 D50 및 D10 인 원료 실리카 입자 재료를 그대로 각 시험예의 시험 시료로 하였다. D50 및 D10 은, 금속 규소의 투입량 (분위기 농도) 이나 금속 규소의 입경을 변화시킴으로써 실시하였다. 시험예 20 에 대해서는, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란으로 표면 처리를 실시하였다.

[0083] · 시험예 21 (원료 실리카 입자 재료를 습식법으로 제조)

[0084] 오르토규산테트라에틸을 알칼리 촉매 존재하에서 가수 분해함으로써 원료 실리카 입자 재료를 합성하여, 본 시험예의 시험 시료로 하였다. 얻어진 원료 실리카 입자 재료는, D10 이 0.2 ㎛, D50 이 0.4 ㎛ 였다.

[0085] · 시험예 22 (수분의 존재하에서 표면 처리 공정)

[0086] 시험예 12 의 시험 시료에 대해, 비닐트리메톡시실란 수용액을 첨가하고, 반응시켜 표면 처리 공정을 실시하여, 본 시험예의 시험 시료로 하였다.

[0087] · 시험예 23, 24 (D10 : 1.7 ㎛, D50 : 2.6 ㎛)

[0088] VMC 법에 의해 제조한 실리카를 원료 실리카 입자 재료로 하였다 (원료 실리카 입자 재료 조제 공정). 원료 실리카 입자 재료는, D50 이 1.9 ㎛, D10 이 1.0 ㎛ 였다. 이 원료 실리카 입자 재료를 유기 용매 중에 분산시켜 원료 슬러리로 하였다. 원료 슬러리에 대하여 일정 시간 정치 (靜置) 시켜, 입경이 큰 분획을 침강시켰다 (분급 공정). 얻어진 입경이 큰 분획을 건조 공정에 의해 유기 용매를 제거하여 실리카 입자 재료를 얻었다 (유기 용매 제거 공정). 이 실리카 입자 재료에 대하여 실란 화합물로서의 비닐트리메톡시실란을 반응시켰다 (제 1 표면 처리 공정). 헥사메틸디실라잔을 반응시켜 시험예 23 의 시험 시료로 하였다 (제 2 표면 처리 공정). 이 실리카 입자 재료의 비표면적은, 1.1 ㎡/g 이었다. 표면 처리 공정을 실시하지 않은 것을 시험예 24 의 시험 시료로 하였다.

[0089] (시험)

[0090] 각 시험예의 시험 시료에 대해, D10, D50 을 호리바 제작소사 제조의 LA-750에 의해 측정하고, 비표면적을 질소 가스를 사용한 BET 법에 의해 측정하고, 발생 수량 200 ℃ 및 발생 수량 550 ℃ 를 칼 피셔법으로 측정하고 단위 표면적당으로 환산하여, 각각 표에 나타냈다.

[0091] 측정한 D10, D50 으로부터 D10/D50 의 값을 산출하고, 측정한 비표면적 (실측값 : SSA) 과 D50 으로부터 산출한 비표면적 (계산값 : ssa) 으로부터 SSA/ssa 를 산출하여, 각각 표에 나타냈다.

[0092] 또한, 각 시험예의 시료에 대해 1 GHz 에 있어서의 유전 정접 (Df) 을 측정하였다. 유전 정접의 측정은 JIS C 2138 에 준거하여 실시하였다. 구체적으로는, 네트워크 애널라이저 (키사이트사 제조, E5071C) 와 공동 공진기 섭동법을 사용하여, 1 GHz 에 있어서의 비유전율, 유전 정접을 측정하였다. 이 측정은 ASTMD2520 (JIS C2565) 에 준거하여 실시하였다.

표 1

		시험예1	시험예2	시험예3	시험예4	시험예5	시험예6	시험예7	시험예8	시험예9
실리카 입자 재료 제조 공정		건식법	건식법	건식법	건식법	건식법	건식법	건식법	건식법	건식법
입경/μm	D10	1.7	1.7	1.7	0.4	0.4	1.4	1.4	2.7	3.8
	D50	2.5	2.5	2.5	0.7	0.7	2.3	2.3	4.8	7.0
비표면적/m^2/g	실측값SSA	1.1	1.1	1.1	4.1	4.1	1.4	1.4	0.7	0.4
	계산값 ssa	1.1	1.1	1.1	4.2	4.2	1.2	1.2	0.6	0.4
수분량 /ppm	200℃	38	78	92	172	184	105	100	28	15
	550℃	106	115	138	142	124	152	119	68	55
제 1 표면 처리		비닐	페닐	페닐아미노	비닐	페닐	비닐	페닐	비닐	비닐
제 2 표면 처리		있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
D10/D50		0.69	0.69	0.69	0.57	0.57	0.62	0.62	0.56	0.55
비표면적 계수 (SSA/ssa)		1.05	1.05	1.05	0.98	0.98	1.16	1.16	1.20	1.03
200℃ 수분 / 비표면적		34	69	82	42	45	76	72	42	38
550℃ 수분 / 비표면적		94	101	122	35	31	109	86	101	138
Df		0.0001	0.0001	0.0002	0.0003	0.0003	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001

[0093]

표 2

		시험예 10	시험예 11	시험예 12	시험예 13	시험예 14
실리카 입자 재료 제조 공정		건식법	건식법	건식법	건식법	건식법
입경 / μm	D10	1.7	1.4	0.4	2.7	3.8
	D50	2.5	2.3	0.7	4.8	7.0
비표면적 / m^2/g	실측값 SSA	1.1	1.4	4.1	0.7	0.4
	계산값 ssa	1.1	1.2	4.2	0.56	0.4
수분량 / ppm	200℃	56	96	211	44	38
	550℃	93	103	126	88	62
제 1 표면 처리		없음	없음	없음	없음	없음
제 2 표면 처리		없음	없음	없음	없음	없음
D10/D50		0.69	0.62	0.57	0.56	0.55
비표면적 계수 (SSA/ssa)		1.05	1.16	0.98	1.20	1.03
200℃ 수분 / 비표면적		49	69	52	66	95
550℃ 수분 / 비표면적		83	74	31	131	155
Df		0.0008	0.0010	0.0011	0.0006	0.0004

[0094]

표 3

		시험예15	시험예16	시험예17	시험예18	시험예19	시험예20
실리카 입자 재료 제조 공정		건식법	건식법	건식법	건식법	건식법	건식법
입경 / μm	D10	1.3	1.0	0.7	0.5	0.3	0.3
	D50	2.2	1.9	1.4	1.2	0.5	0.5
비표면적 / m^2/g	실측값 SSA	1.4	1.7	3.5	4.5	6.1	6.5
	계산값 ssa	1.2	1.4	1.9	2.3	5.1	5.2
수분량 / ppm	200℃	334	220	283	367	302	156
	550℃	272	253	312	555	353	326
제 1 표면 처리		없음	없음	없음	없음	없음	메타크릴
제 2 표면 처리		없음	없음	없음	없음	없음	있음
D10/D50		0.59	0.53	0.50	0.42	0.47	0.51
비표면적 계수 (SSA/ssa)		1.10	1.21	1.87	1.93	1.22	1.25
200℃ 수분 / 비표면적		246	128	80	82	50	24
550℃ 수분 / 비표면적		221	147	89	125	58	50
Df		0.0023	0.0017	0.0019	0.0020	0.0014	0.0016

[0095]

표 4

		시험예21	시험예22	시험예23	시험예24
실리카 입자 재료 제조 공정		습식법	건식법	건식법	건식법
입경/μm	D10	0.2	0.4	1.7	1.7
	D50	0.4	0.7	2.6	2.6
비표면적/m^2/g	실측값 SSA	10	6.35	1.1	1.1
	계산값 ssa	7.76	3.74	1.1	1.1
수분량/ppm	200℃	3908	508	36	72
	550℃	2937	653	99	108
제 1 표면 처리		없음	습식 비닐	비닐	없음
제 2 표면 처리		없음	없음	있음	없음
D10/D50		0.48	0.48	0.67	0.67
비표면적 계수 (SSA/ssa)		1.3	1.7	1.05	1.05
200℃ 수분 / 비표면적		391	80	32	64
550℃ 수분 / 비표면적		294	103	88	96
Df		0.2492	0.0053	0.0001	0.0008

[0096]

[0097] 표로부터 분명한 바와 같이, 시험예 1 ~ 14 에 대해서는, 요건 1 : 비표면적 계수 (SSA/ssa), 그리고, 요건 2 : D10/D50 을 만족하고 있으며, 요건 1 및 요건 2 를 만족하고 있지 않은 시험예 16 ~ 22 와 비교하여 Df 가 작은 것을 알 수 있었다. 또한, 시험예 15 에 대해서는 요건 1 및 2 를 만족하고 있지만, 발생 수량 200 ℃ 및 발생 수량 550 ℃ 가 많기 때문에 시험예 15 에 비해 시험예 1 ~ 14 의 Df 의 값이 작아 우수한 것이 된 것으로 생각된다.

[0098] 시험예 1 ~ 14 중, 실란 화합물에 의해 표면 처리를 실시하고 있는 시험예 1 ~ 8 은, 각각 D10, D50 의 값이 동일하고 대응하는 시험예 10 (시험예 1 ~ 3 에 대응), 시험예 11 (시험예 6, 7 에 대응), 시험예 12 (시험예 4, 5 에 대응), 시험예 13 (시험예 8 에 대응) 과 비교하여 Df 가 작은 것을 알 수 있었다. 따라서, 표면 처리를 실시함으로서 Df 가 작아지는 것을 알 수 있었다.

[0099] 또, 실란 화합물로서 비닐기를 갖는 것과 페닐기를 갖는 것을 비교한 경우에 Df 값은 동일하기 때문에 양자 모두 우수한 것을 알 수 있었다. 또한, 비닐기, 페닐기를 갖는 실란 화합물로 처리한 시험예 1, 2 는, 페닐아미노기를 갖는 실란 화합물로 처리한 시험예 3 과 비교하여 Df 가 작기 때문에, 실란 화합물로는, 페닐아미노기를 갖는 것보다 비닐기, 페닐기를 갖는 것의 쪽이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0100] 시험예 23 및 24 는 액체 중에서의 침강 속도의 차를 이용한 분급을 실시하였지만, 기류 분급법을 채용한 시험예와 동일하게 요건 1 및 2 를 만족하고 있으며, Df 가 작은 것이 얻어지는 것을 알 수 있었다.