202323429

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：TW 202323429 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：111145446　(22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 11 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C08L27/18	*(2006.01)*	*C08K3/36*	*(2006.01)*
C09D127/18	*(2006.01)*	*C09D7/61*	*(2018.01)*
B32B27/20	*(2006.01)*	*B32B27/30*	*(2006.01)*
B05D3/02	*(2006.01)*	*B05D5/12*	*(2006.01)*
B05D7/24	*(2006.01)*	*H05K1/03*	*(2006.01)*

(30)優先權：2021/11/30　日本　2021-193907

(71)申請人：日商ＡＧＣ股份有限公司 (日本) AGC INC.　(JP)

日本

(72)發明人：結城創太 YUKI, SOTA (JP) ；笠井涉 KASAI, WATARU (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：15 項　圖式數：0　共 34 頁

(54)名稱

液狀組成物、積層體及其等之製造方法

(57)摘要

本發明提供均一性及分散穩定性優異且為低黏性之液狀組成物、該液狀組成物之製造方法、積層體之製造方法、以及該積層體，該積層體具有由該組成物所得之聚合物層，且聚合物層與基材之接著性、熱傳導性、耐熱性及電氣特性優異。前述液狀組成物，包含：四氟乙烯系聚合物粒子；球狀氧化矽，其中值粒徑 d(μm)大於 0.6μm 且為 20μm 以下，並且前述中值粒徑 d 與比表面積 A(m^2/g)之積 d×A 為 2.7~5.0μm•m^2/g；及液狀分散介質。

202327446
202325429

【發明摘要】

【中文發明名稱】

液狀組成物、積層體及其等之製造方法

【中文】

本發明提供均一性及分散穩定性優異且為低黏性之液狀組成物、該液狀組成物之製造方法、積層體之製造方法、以及該積層體，該積層體具有由該組成物所得之聚合物層，且聚合物層與基材之接著性、熱傳導性、耐熱性及電氣特性優異。前述液狀組成物，包含：四氟乙烯系聚合物粒子；球狀氧化矽，其中值粒徑d(μm)大於0.6μm且為20μm以下，並且前述中值粒徑d與比表面積A(m^2/g)之積d×A為2.7~5.0μm·m^2/g；及液狀分散介質。

【指定代表圖】　(無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

液狀組成物、積層體及其等之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於具有四氟乙烯系聚合物與氧化矽之液狀組成物及其製造方法、以及具有由該液狀組成物形成之聚合物層之積層體及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，為了對應手機等行動通訊裝置之高速化、高頻化，對於通訊裝置之印刷基板材料正尋求高熱傳導、低線膨脹係數、低介電常數且低介電正切的材料，而低介電常數且低介電正切之四氟乙烯系聚合物正受到矚目。

為了得到包含四氟乙烯系聚合物且物性更為優異之材料而進行了各種檢討，例如，專利文獻1中揭示了一種積層體，該積層體係將包含四氟乙烯系聚合物與特定氧化矽粒子之液狀組成物塗佈於基材而形成。專利文獻2中記載了將包含聚四氟乙烯、陶瓷微粒子及特定氟系添加劑之非水系分散體添加至各種樹脂材料中的內容。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】 專利文獻1：日本專利特開2019-183005號公報

專利文獻2：日本專利特開2016-194017號公報

【發明內容】

【0004】 發明欲解決之課題

四氟乙烯系聚合物之表面張力低，且與無機粒子等其他成分之親和性低。因此，就由包含四氟乙烯系聚合物與無機粒子之組成物而形成之成形物而言，會有無機粒子之分散性不充分，且各成分之物性未充分展現的情況。

在專利文獻1中記載之液狀組成物方面，從以較少之氧化矽添加量來展現所得成形物之線膨脹抑制效果的觀點來看，氧化矽粒子適合選擇比表面積為6.5m^2/g以上之中孔洞氧化矽粒子、微孔氧化矽粒子、中空氧化矽粒子等。即，從提高氧化矽之添加量而使基於氧化矽之特性更加發揮的觀點來看，尚有改良的餘地。

專利文獻2中記載之非水系分散體，在增加作為無機粒子之陶瓷微粒子的種類、或陶瓷微粒子之添加量，或者進一步摻混其他成分時，有作為組成物之均一性與分散穩定性降低，難以獲得具有充分特性之聚合物層等成形物的問題。

【0005】 本發明人等經觀察而得知藉由使用四氟乙烯系聚合物粒子與特定球狀氧化矽，可獲得一種均一性與分散穩定性優異，並且經抑制增黏之液狀組成物。又，可知由所述液狀組成物可形成一厚的聚合物層，其與基材之接著性、熱傳導性、耐熱性、介電正切等電氣特性優異，且具有該聚合物層之積層體係有用於作為印刷配線基板等的材料，而完成本發明。

本發明目的在於提供均一性及分散穩定性優異且為低黏性之液狀組成物、該液狀組成物之製造方法、具有由該組成物所得之聚合物層之積層體之製造方法、以及該積層體。

【0006】 用以解決課題之手段

本發明具有下述態樣。

[1]一種液狀組成物，包含：四氟乙烯系聚合物粒子；球狀氧化矽，其中值粒徑d(μm)大於0.6μm且為20μm以下，並且前述中值粒徑d與比表面積A(m^2/g)之積d×A為2.7~5.0μm·m^2/g；及液狀分散介質。

[2]如[1]之液狀組成物，其中前述四氟乙烯系聚合物為熱熔融性四氟乙烯系聚合物。

[3]如[1]或[2]之液狀組成物，其中前述四氟乙烯系聚合物係具有含氧極性基

之四氟乙烯系聚合物，其包含以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元。

[4]如[1]至[3]中任一項之液狀組成物，其中前述球狀氧化矽之比表面積為0.2~2.0m^2/g。

[5]如[1]至[4]中任一項之液狀組成物，其中前述球狀氧化矽表面之源自鍵結矽烷醇基且位在3300~3700cm^{-1}之最大IR波峰強度為0.2以下。

【0007】 [6]如[1]至[5]中任一項之液狀組成物，其中相對於前述液狀組成物之整體質量，前述球狀氧化矽之含量為10~60質量%，前述四氟乙烯系聚合物粒子之含量為10~40質量%，且前述液狀分散介質之含量為5質量%以上。

[7]如[1]至[6]中任一項之液狀組成物，其中前述球狀氧化矽之含量較前述四氟乙烯系聚合物粒子之含量多。

[8]如[1]至[7]中任一項之液狀組成物，其進一步包含界面活性劑。

[9]如[1]至[8]中任一項之液狀組成物，其進一步包含芳香族聚合物。

[10]如[1]至[9]中任一項之液狀組成物，其進一步包含異於前述球狀氧化矽之無機填料。

[11]如[1]至[10]中任一項之液狀組成物，其黏度為50~1000mPa·s。

【0008】 [12]一種如[1]至[11]中任一項之液狀組成物之製造方法，係混合前述四氟乙烯系聚合物粒子、前述球狀氧化矽及前述液狀分散介質來獲得液狀組成物。

[13]一種液狀組成物之製造方法，係製造如[1]至[11]中任一項之液狀組成物，該方法如下：

將含有前述四氟乙烯系聚合物粒子、前述球狀氧化矽及一部分前述液狀分散介質之組成物捏合而獲得捏合物，再進一步將殘餘之前述液狀分散介質添加至前述捏合物並混合而獲得前述液狀組成物。

[14]一種積層體之製造方法，係將如[1]至[11]中任一項之液狀組成物賦予基

材表面，形成由前述液狀組成物所構成之液狀被膜，接著加熱而從前述液狀被膜去除前述液狀分散介質，而在前述基材表面上形成包含前述四氟乙烯系聚合物及前述球狀氧化矽之聚合物層。

[15]一種積層體，具有：基材；及聚合物層，其設於前述基材表面且係由如[1]~[11]中任一項之液狀組成物形成，包含四氟乙烯系聚合物及前述球狀氧化矽。

【0009】 發明效果

根據本發明，可提供均一性及分散穩定性優異且為低黏性之液狀組成物、該液狀組成物之製造方法、積層體之製造方法、以及該積層體，該積層體具有由該組成物所得之聚合物層，且該聚合物層與基材之接著性、熱傳導性、耐熱性及電氣特性優異。

【實施方式】

【0010】 以下用語具有下列意義。

「聚合物之熔融溫度」係與以示差掃描熱量測定(DSC)法測定之融解波峰之最大值對應的溫度。

「聚合物之玻璃轉移點」係以動態黏彈性測定(DMA)法分析聚合物所測定之值。

「四氟乙烯系聚合物粒子之平均粒徑」係藉由雷射繞射·散射法測定所述粒子之粒徑，所得粒徑之體積基準累積50%粒徑(以下亦表記為「D50」)。即，藉由雷射繞射·散射法測定粒子之粒度分布，令粒子群之總體積為100%求出累積曲線後，於該累積曲線上累積體積成為50%之點的粒徑。

「粒子之比表面積」係藉由氣體吸附(定容法)BET多點法測定之值。

「黏度」係使用B型黏度計，在室溫下(25°C)且旋轉數為30rpm之條件下就分散液進行測定之值。重複測定3次，將3次測定值之平均值作為黏度。

「觸變比」(thixotropic ratio)係指在旋轉數為30rpm之條件下測定液狀組成物

求得之黏度η1，除以在旋轉數為60rpm之條件下測定求得之黏度η2所算出之值(η1/η2)。

「以單體為主體之單元」意指藉由單體之聚合而形成之以前述單體1分子為主體之原子團。單元可為藉由聚合反應而直接形成之單元，亦可為藉由處理聚合物而使前述單元之一部分轉變成其他結構之單元。以下以單體a為主體之單元亦僅表記為「單體a單元」。

【0011】 本發明之液狀組成物(以下亦表記為「本組成物」)包含：四氟乙烯系聚合物(以下亦表記為「F聚合物」)粒子(以下亦表記為「F粒子」)；球狀氧化矽(以下亦表記為「本球狀氧化矽」)，其中值粒徑d(μm)大於0.6μm且為20μm以下，並且前述中值粒徑d與比表面積A(m^2/g)之積d×A為2.7~5.0μm·m^2/g；及液狀分散介質。

本組成物為均一性及分散穩定性優異且為低黏性。又，由本組成物可獲得一厚的聚合物層，其與基材之接著性、熱傳導性、耐熱性及低介電正切等電氣特性優異。具有所述聚合物層之積層體係有用於作為具備接著性、熱傳導性及電氣特性之印刷配線基板等的材料。

本組成物特性展現之理由尚不明確，惟例如可如以下地推測。

【0012】 F聚合物之表面能低，其粒子彼此容易凝集。又，F聚合物與氧化矽等無機粒子之親和性低，在包含F聚合物與無機粒子之聚合物層中，無機粒子容易形成凝集物。所述傾向在無機粒子之含量多時容易變得顯著。

本組成物中使用之球狀氧化矽(本球狀氧化矽)具前述特定範圍之中值粒徑d，且前述中值粒徑d與比表面積A之積d×A為特定範圍。藉此，吾等判斷不僅本組成物中氧化矽彼此之凝集受到抑制，氧化矽與液狀分散介質之濕潤性亦受到調整，則球狀氧化矽與F聚合物之親和性相對地升高。吾等判斷這是因為促進了F粒子與本球狀氧化矽高度之相互作用，故本組成物之分散穩定性、低黏性等物

性優異。

又，吾等亦推測就兩粒子處於高度相互作用狀態之本組成物而言，F粒子與本球狀氧化矽之自凝聚(self coagulation)容易受到促進，換言之，F粒子與球狀氧化矽之偽聚結粒子(pseudo-coalescent particle)之形成容易受到促進。吾等判斷這是因為提高了本組成物之均一性，故本組成物之分散穩定性、低黏性等物性優異。

【0013】 並且，若為兩粒子高度相互作用且分散穩定性、低黏性等物性優異之本組成物，即便在對成形物加工時、或在加工後之成形物的狀態下，球狀氧化矽仍難以落粉，而在成形物中本球狀氧化矽亦容易高度地分散。結果，吾等判斷由本組成物可容易地形成成形物，該成形物高度地具備原本氧化矽及F聚合物各自具有之物性，且與基材之接著性、熱傳導性、耐熱性及低介電正切等電氣特性優異。

【0014】 本組成物中之F聚合物係包含以四氟乙烯(TFE)為主體之單元(TFE單元)之聚合物。F聚合物可為熱熔融性亦可為非熱熔融性。就本組成物而言，宜使用熱熔融性F聚合物。

另外，熱熔融性聚合物意指荷重49N之條件下，在較聚合物之熔融溫度高20℃以上之溫度下，存在熔融流動速率達到1~1000g/10分鐘之溫度的聚合物。

F聚合物亦可使用2種以上。

【0015】 熱熔融性F聚合物之熔融溫度宜為200℃以上，260℃以上更佳。F聚合物之熔融溫度宜為325℃以下，320℃以下較佳。所述情況下，由本組成物形成之成形物易於耐熱性優異。

F聚合物中之含氟量宜為70質量%以上，72~76質量%較佳。依據本方法，藉由上述作用機制，即便在使用含氟量高且與無機粒子之親和性低之F聚合物的情況下，仍容易獲得本球狀氧化矽之分散性優異之聚合物層。

F聚合物之玻璃轉移點宜為50℃以上，75℃以上較佳。F聚合物之玻璃轉移點宜為150℃以下，125℃以下較佳。

【0016】 F聚合物可舉：包含聚四氟乙烯(PTFE)、TFE單元及乙烯單元之聚合物、包含TFE單元與丙烯單元之聚合物、包含TFE單元及以全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)為主體之單元(PAVE單元)之聚合物(PFA)、包含TFE單元及六氟丙烯單元之聚合物(FEP)、包含TFE單元與以氟烷基乙烯為主體之單元之聚合物、包含TFE單元與氯三氟乙烯單元之聚合物。PTFE可為非熱熔融性PTFE，亦可為熱熔融性PTFE。

F聚合物宜為PFA及FEP，PFA較佳。該等聚合物亦可進一步包含以其他共單體為主體之單元。

PAVE宜為$CF_2=CFOCF_3$、$CF_2=CFOCF_2CF_3$及$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$(以下亦表記為PPVE)，PPVE較佳。

【0017】 F聚合物宜具有含氧極性基。在F聚合物具有含氧極性基時，F粒子與本球狀氧化矽之親和性容易升高，本球狀氧化矽容易在聚合物層中良好地分散。又，吾等判斷加熱本組成物之際F聚合物之交聯容易形成，而容易獲得力學特性優異之聚合物層。尤其，只要使用所述F聚合物，便容易使上述作用機制、特別是使利用自凝聚之效果高度地展現。

含氧極性基可含在F聚合物中以單體為主體之單元上，亦可含在F聚合物主鏈之末端基上。後者之態樣可舉：具有將含氧極性基作為源自聚合引發劑、鏈轉移劑等之末端基的F聚合物、將F聚合物進行電漿處理或游離射線處理而獲得之具有含氧極性基的F聚合物。

【0018】 在F聚合物具有含氧極性基時，F聚合物中含氧極性基的數量，相對於每主鏈之碳數1×10^6個，宜為100~10000個，500~5000個較佳。

含氧極性基宜為含羥基之基、含羰基之基及含異亞磷醯之基，從聚合物層中

本球狀氧化矽之分散性的觀點來看，含羥基之基及含羰基之基較佳，含羰基之基更佳。

【0019】 含羥基之基宜為含有醇性羥基之基，$-CF_2CH_2OH$、$-C(CF_3)_2OH$及1,2-二醇基($-CH(OH)CH_2OH$)較佳。

含羰基之基係包含羰基(>C(O))之基，含羰基之基方面宜為羧基、烷氧羰基、醯胺基、異氰酸酯基、胺甲酸酯基($-OC(O)NH_2$)、酸酐殘基(-C(O)OC(O)-)、醯亞胺殘基(-C(O)NHC(O)-等)及碳酸酯基(-OC(O)O-)，酸酐殘基較佳。

前述含羰基之基可含在F聚合物中之單體單元上，亦可含在聚合物主鏈之末端基上。後者之態樣可舉具有將前述含羰基之基作為源自聚合引發劑、鏈轉移劑等之末端基的F聚合物。

在F聚合物具有含羰基之基時，F聚合物中含羰基之基的數量，相對於每主鏈之碳數1×10^6個，宜為100~10000個，500~5000個較佳，800~1500個更佳。此時，F聚合物與本球狀氧化矽之親和性容易提升。

另外，F聚合物中含羰基之基的數量可藉由聚合物之組成或國際公開第2020/145133號中記載之方法來定量。

【0020】 F聚合物宜為包含TFE單元及PAVE單元並具有含氧極性基之聚合物，包含TFE單元及PAVE單元並具有含羰基之基或含羥基之基之聚合物較佳，包含TFE單元、PAVE單元及以具有含羰基之基之單體為主體之單元之聚合物更佳。F聚合物相對於全單元，尤宜為分別包含90~99莫耳%之TFE單元、0.5~9.97莫耳%之PAVE單元、及0.01~3莫耳%之前述以具有含羰基之基之單體為主體之單元。

具有含羰基之基之單體宜為伊康酸酐、檸康酸酐及5-降莰烯-2,3-二羧酸酐(以下亦表記為「NAH」)。

所述聚合物之具體例可舉國際公開第2018/16644號中所記載之聚合物。

該等F聚合物不僅其粒子之分散穩定性優異，在由本組成物所得之成形物(聚合物層等)中，更容易細緻且均質地分布。進而，在成形物中容易形成微小球晶，與以本球狀氧化矽為首之其他成分的密著性容易升高。結果，更容易獲得電氣特性等各種物性優異之成形物。

【0021】 本組成物中F粒子之D50宜為25μm以下，10μm以下較佳，8μm以下更佳。F粒子之D50宜為0.1μm以上，大於0.3μm較佳，1μm以上更佳。此時，粒子之凝集抑制、與F粒子和本球狀氧化矽之相互作用達到高度均衡，本組成物之分散穩定性便容易提升。又，本球狀氧化矽容易高度地分散在聚合物層中。

【0022】 F粒子之總體密度(bulk density)宜為0.15g/m^2以上。F粒子之總體密度宜為0.50g/m^2以下。

又，F粒子之比表面積宜為25m^2/g以下，8m^2/g以下較佳，5m^2/g以下更佳。F粒子之比表面積宜為1m^2/g以上。此時，粒子之凝集高度地受到抑制，F粒子和本球狀氧化矽之相互作用便容易提升。

【0023】 F粒子亦可使用2種以上。在使用2種F粒子時，F粒子宜包含熱熔融性F聚合物粒子與非熱熔融性F聚合物粒子，較佳為包含熔融溫度為200~320℃之F聚合物(適合為上述包含TFE單元及PAVE單元並具有含氧極性基之聚合物)粒子與非熱熔融性PTFE粒子。並且，後者粒子之含量較前者粒子之含量多的態樣更佳。

此時，F聚合物一面保持物性一面適度地纖維化，在由本組成物形成之成形物中F粒子變得容易被載持，成形物之強度則容易進一步提升。

又，前者粒子在前者粒子與後者粒子之合計中所佔的比率宜為50質量%以下，25質量%以下較佳。又，此時的比率宜為0.1質量%以上，1質量%以上較佳。

所述本組成物不僅分散穩定性、均一性及處置性容易優異，亦容易形成基於非熱熔融性PTFE之物性優異的接著性成形物。

又，此時，宜為下述態樣：熔融溫度為200~320℃之F聚合物粒子之D50為0.1~1μm且非熱熔融性PTFE粒子之D50為0.1~1μm的態樣、或熔融溫度為200~320℃之F聚合物粒子之D50為1~4μm且非熱熔融性PTFE粒子之D50為0.1~1μm的態樣。

另外，非熱熔融性聚合物意指荷重49N之條件下，不存在熔融流動速率達到1g以上1000g以下/10分鐘之溫度的聚合物。

【0024】 F粒子亦可包含F聚合物以外之樹脂或無機物，惟宜將F聚合物作為主成分。F粒子中F聚合物之含量宜為80質量%以上，100質量%較佳。

【0025】 本組成物中之本球狀氧化矽為實心氧化矽，中值粒徑d(μm)大於0.6μm且為20μm以下，並且前述中值粒徑d與比表面積A(m^2/g)之積d×A位在2.7~5.0μm·m^2/g(2.7≦A×d50(μm·m^2/g)≦5.0)之範圍。

若中值粒徑d大於0.6μm，便可顯著地減少介電正切。另一方面，若中值粒徑d變大，則細度計(grind gauge)之值變大(以JIS K5400細度計法測定)。在將本組成物例如成形成聚合物層時，從控制所述聚合物層之最小厚度的觀點來看，中值粒徑d宜大於0.6μm且為10μm以下，更宜為1~5μm。

另外，本球狀氧化矽之中值粒徑d係藉由雷射繞射式粒度分布測定裝置(例如，Microtrac BEL有限公司製「MT3300EXII」)求得。具體而言，藉由在裝置內照射60秒之超音波3次，使球狀氧化矽粉末分散後，進行60秒之測定2次，求得其平均值。

【0026】 本球狀氧化矽之中值粒徑d與比表面積A之積d×A為2.7~5.0μm·m^2/g，宜為2.7~4.5μm·m^2/g，較佳為2.7~4.0μm·m^2/g。d×A之理論值為2.7(由比表面積=6/(氧化矽之真密度2.2×中值粒徑d)導出)，其以下之值在現實中無法達成。由於d×A之值越大，每個粒徑之比表面積變得越大，會導致介電正切變大，故為了使介電正切在頻率1GHz下減少至0.0020以下左右，而令d×A為5.0μm·m^2/g以

下。

【0027】 本球狀氧化矽之比表面積A宜在0.2~2.0m^2/g之範圍內。若比表面積為0.2m^2/g以上，在使本組成物含有本球狀氧化矽時，因充分具有與F聚合物之接觸點，故與F聚合物之適應性(fitness)變佳，若為2.0m^2/g以下，因可縮小介電正切，故由本組成物所得之成形物中可發揮優異之低介電正切，成形物中之分散性提升。又，吾等判斷就本球狀氧化矽而言，中值粒徑小之粒子或表面粗糙之存在少係有助於抑制本組成物之增黏。

比表面積A宜為1.5m^2/g以下，1.0m^2/g以下更佳，0.8m^2/g以下尤佳。另外，實質上係難以得到比表面積A小於0.2m^2/g之物。

另外，本球狀氧化矽之比表面積係藉由BET法求得，該BET法係基於使用了比表面積·細孔分布測定裝置(例如，Microtrac BEL公司製「BELSORP-miniII」、Micromeritics公司製「TriStar II」等)之氮氣吸附法。

【0028】 本球狀氧化矽之真球度宜為0.75~1.0。若真球度變低則比表面積變大，故為了使介電正切變得容易上升，真球度宜為0.75以上。真球度為0.90以上較佳，0.93以上更佳，越接近1.0越佳。

另外，真球度可以算出最小徑(DS)相對於最大徑(DL)之比(DS/DL)的平均值來表示，該最大徑(DL)與最小徑(DS)之測定如下：針對利用掃描型電子顯微鏡(SEM)照相拍攝所得之照相投影圖中的任意100個粒子，測定個別之最大徑(DL)及與其正交之短徑(DS)。

【0029】 本球狀氧化矽之介電正切在頻率1GHz下宜為0.0020以下，0.0010以下較佳，0.0008以下更佳。若前述介電正切為0.0020以下，因可得優異之介電損失抑制效果，故可獲得已提升高頻特性之基板或片材。因前述介電正切越小越可抑制電路之傳送損失，故並無特別限定下限值。

另外，介電正切可使用專用裝置(例如，使用KEYCOM有限公司製「向量網

路分析儀E5063A」)，並利用微擾方式共振器法測定(測定條件：試驗頻率1GHz、試驗溫度約24℃、濕度約45%、測定次數3次)。

【0030】 本球狀氧化矽宜為藉由下述測定方法測定之包含球狀氧化矽之捏合物之黏度成為5000mPa·s以下的球狀氧化矽。

測定方法：混合按JIS K 5421：2000中規定之熟亞麻仁油6質量份與球狀氧化矽8質量份，並以2000rpm捏合3分鐘而得到捏合物，使用旋轉式流變儀以剪切速度1s^{-1}測定該捏合物30秒，求得在30秒時之黏度。

【0031】 本球狀氧化矽表面之源自孤立矽烷醇基之3746cm^{-1}附近之IR波峰強度，宜為0.1以下，0.08以下較佳，0.06以下更佳。孤立矽烷醇基係指未與吸附於氧化矽粒子之水等鍵結的矽烷醇(Si-OH)基。氧化矽粒子表面之孤立矽烷醇(Si-OH)量係藉由IR測定來獲得。具體而言，將IR光譜在800cm^{-1}標準化(standardization)，並在3800cm^{-1}使基線相合後，求算3746cm^{-1}附近之Si-OH波峰強度的相對值。若本球狀氧化矽表面之源自孤立矽烷醇基之3746cm^{-1}附近之IR波峰強度為0.1以下，即可減少介電損失。

【0032】 又，本球狀氧化矽表面之源自鍵結矽烷醇基且位在3300~3700cm^{-1}之最大IR波峰強度，宜為0.2以下，0.17以下較佳，0.15以下更佳。鍵結矽烷醇基係指與吸附於氧化矽粒子之水、或氧化矽表面之矽烷醇等鍵結的矽烷醇(Si-OH)基。氧化矽粒子表面之鍵結矽烷醇(Si-OH)量係藉由IR測定來獲得。具體而言，將IR光譜在800cm^{-1}標準化，並在3800cm^{-1}使基線相合後，從位在3300~3700cm^{-1}中之最大波峰求算鍵結Si-OH波峰強度的相對值。若本球狀氧化矽表面之源自鍵結矽烷醇基且位在3300~3700cm^{-1}之最大IR波峰強度為0.2以下，即可減少介電損失。

另外，紅外線分光(IR)光譜之測定例如可使用IR Prestige-21(島津製作所公司製)，使球狀氧化矽粉末分散於鑽石中，並以擴散反射法來進行(測定條件例：測

定範圍400~4000cm^{-1}、解析度4cm^{-1}、累積次數128次)。

對鑽石粉末之稀釋，係定義為[質量稀釋率]=([試樣質量])/([鑽石質量]+[試樣質量])，令[質量稀釋率]=85-2.5×[BET比表面積]。

【0033】 從介電正切等電氣物性、本組成物之黏度等物性的觀點來看，本球狀氧化矽宜為無孔質粒子。具體而言，本球狀氧化矽之吸油量宜為100ml/100g以下，70ml/100g以下較佳，50ml/100g以下最佳。

【0034】 本球狀氧化矽包含之鈦(Ti)，宜在30~1500ppm之範圍內，100~1000ppm之範圍內包含較佳，100~500ppm之範圍內包含更佳。

【0035】 本球狀氧化矽亦可進一步包含其他元素。其他元素可舉例如：Na、K、Mg、Ca、Al、Fe。其他元素中鹼金屬與鹼土族金屬之含量，總和宜為2000ppm以下，1000ppm以下較佳，200ppm以下更佳。

【0036】 本球狀氧化矽亦可利用矽烷耦合劑來處理。藉由利用矽烷耦合劑來處理本球狀氧化矽表面，則表面之矽烷醇基的殘留量變少，表面被疏水化，抑制水分吸附而可提升介電損失，且與F聚合物之親和性提升，分散性、或由本組成物所得之聚合物層等成形物的強度提升。

矽烷耦合劑可舉：胺基矽烷系耦合劑、環氧基矽烷系耦合劑、巰基矽烷系耦合劑、有機矽氮烷化合物等。該等亦可併用2種以上。

矽烷耦合劑之附著量宜設為存在於本球狀氧化矽表面之矽烷醇基可全部反應之程度的量。具體而言，相對於本球狀氧化矽100質量份，宜為0.01質量份以上，0.05質量份以上更佳，又，2質量份以下較佳，1質量份以下更佳。

【0037】 本球狀氧化矽宜為藉由將利用濕式法形成之球狀氧化矽前驅物進行熱處理而獲得之球狀氧化矽。

濕式法係指包含後述步驟的方式：藉由使用液體之物作為氧化矽來源，並使其凝膠化而獲得球狀氧化矽粉末之原料的步驟。

濕式法可舉例如：噴霧法、乳液·凝膠化法等。

【0038】利用濕式法而獲得之球狀氧化矽前驅物的細孔容積宜為0.3~2.2ml/g。

在此，細孔容積係藉由BJH法求得，該BJH法係基於使用比表面積·細孔分布測定裝置(例如，Microtrac BEL公司製「BELSORP-miniII」、Micromeritics公司製「TriStar II」等)之氮氣吸附法者。

利用濕式法而獲得之氧化矽前驅物的燒失量宜為5.0~15.0質量%。

在此，燒失量係依據JIS K0067，以在850℃下將1g之氧化矽前驅物予以加熱乾燥0.5小時後的質量損失來求得。

【0039】在熱處理中，燒固(densification)球狀氧化矽粉末，進行殼體之細緻化並同時減少表面之矽烷醇基量，以使介電正切降低。熱處理之溫度宜為700~1600℃。

前述熱處理之方式可舉例如：利用靜置方式所行之熱處理、利用旋轉窯方式所行之熱處理、利用噴霧燃燒所行之熱處理等方式。

【0040】亦可將藉由所述方法而獲得之本球狀氧化矽以矽烷耦合劑進行表面處理，使存在於本球狀氧化矽表面之矽烷醇基與矽烷耦合劑反應。

矽烷耦合劑可舉前述化合物，亦可組合2種以上使用。矽烷耦合劑之處理量，相對於本球狀氧化矽100質量份宜為0.01~5質量份。

以矽烷耦合劑進行表面處理之方法可舉例如：對本球狀氧化矽噴霧矽烷耦合劑的乾式法、或使本球狀氧化矽分散於溶劑中再加入矽烷耦合劑使其反應的濕式法。

【0041】本組成物包含之液狀分散介質係具有將F粒子或本球狀氧化矽溶解、分散、或凝膠化之功能的液體，本組成物通常為漿狀或凝膠狀。另外，液體意指在25℃下之黏度為10mPa·s以下。

從令構成後述積層體之聚合物層中本球狀氧化矽的分布為均一，且抑制空隙的觀點來看，液狀分散介質宜進行脫氣。

【0042】 液狀分散介質可為水，亦可為非水系分散介質。又，液狀分散介質可為非質子性分散介質，亦可為質子性分散介質。

液狀分散介質為在大氣壓下、25℃下為液體之化合物，可舉例如：水、醇、醯胺、酮及酯。

醇可舉：甲醇、乙醇、異丙醇、二元醇(乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇等)。

醯胺可舉：N-甲基-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基丙醯胺、3-甲氧-N,N-二甲基丙醯胺、3-丁氧-N,N-二甲基丙醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、六甲基磷酸三醯胺、1,3-二甲-2-咪唑啶酮等。

酮可舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丙基酮、甲基異丁基酮、甲基正戊基酮、甲基異戊基酮、2-庚酮、環戊酮、環己酮、環庚酮。

酯可舉：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、γ-丁內酯、γ-戊內酯。

【0043】 液狀分散介質亦可併用2種以上。併用2種以上時，異種之液狀分散介質以可相溶為佳。

液狀分散介質之沸點宜在50~240℃之範圍內。

本組成物中液狀分散介質之含量，相對於本組成物之整體質量，宜為5質量%以上，20質量%以上較佳，40質量%以上更佳。液狀分散介質之含量宜為80質量%以下，70質量%以下較佳。在所述範圍中，本組成物可適合作為分散液狀之液狀、或糊狀來處置，其分散穩定性與塗敷性更容易提升。

【0044】 本組成物中F粒子之含量，相對於本組成物之整體質量，宜為10質

量%以上，20質量%以上較佳。從本組成物之分散穩定性的觀點來看，F粒子之含量，相對於本組成物之整體質量，宜為40質量%以下，30質量%以下較佳。

本組成物中本球狀氧化矽之含量，相對於本組成物之整體質量，宜為10質量%以上，20質量%以上較佳。從本組成物之分散穩定性的觀點來看，本球狀氧化矽之含量，相對於本組成物之整體質量，宜為60質量%以下，50質量%以下較佳。

【0045】 又，相對於本組成物之整體質量，本球狀氧化矽之含量為10~60質量%，宜為20~50質量%之範圍，且F粒子之含量為10~40質量%，宜為10~30質量%之範圍。進而，本組成物中本球狀氧化矽之含量宜較F粒子之含量多。若為所述範圍，便容易獲得抑制黏度增加又不失分散穩定性優異之本組成物，且容易由本組成物形成任意厚度之聚合物層，尤其是厚的聚合物層。

【0046】 本組成物中F粒子與本球狀氧化矽之合計含量，相對於本組成物之整體質量，宜為20質量%以上，50質量%以上較佳。F粒子與本球狀氧化矽之合計含量，相對於本組成物之整體質量，宜為95質量%以下，75質量%以下較佳。

【0047】 因應需求，本組成物亦可進一步含有異於本球狀氧化矽之無機填料。前述無機填料係異於本球狀氧化矽之填料，可舉例如：氮化硼填料、氮化鋁填料、氧化鈹填料、矽酸鹽填料(氧化矽填料、矽灰石填料、滑石填料)、金屬氧化物(氧化鈰、氧化鋁、氧化鎂、氧化鋅、氧化鈦等)填料及偏矽酸鎂(塊滑石)填料。該等填料亦可為經燒成之陶瓷填料。

前述無機填料亦可於其表面之至少一部分以矽烷耦合劑進行表面處理。所述經表面處理之無機填料與F粒子之親和性優異，容易使本組成物之分散性提升。

【0048】 從更加提升分散穩定性與處理性的觀點來看，本組成物亦可進一步含有界面活性劑。界面活性劑宜為非離子性。

界面活性劑之親水部位宜具有氧伸烷基或醇性羥基。

界面活性劑之疏水部位宜具有乙炔基、聚矽氧烷基、全氟烷基或全氟烯基。換言之，界面活性劑宜為乙炔系界面活性劑、聚矽氧系界面活性劑或氟系界面活性劑，聚矽氧系界面活性劑較佳。

【0049】 所述界面活性劑之具體例可舉：「Ftergent(註冊商標)」系列(有限公司NEOS公司製)、「Surflon(註冊商標)」系列(AGC Seimi Chemical公司製)、「Megafac(註冊商標)」系列(DIC有限公司製)、「UNIDYNE(註冊商標)」系列(DAIKIN工業有限公司製)、「BYK-347」、「BYK-349」、「BYK-378」、「BYK-3450」、「BYK-3451」、「BYK-3455」、「BYK-3456」(BYK Japan有限公司製)、「KF-6011」、「KF-6043」(信越化學工業有限公司製)、「Tergitol」系列(Dow Chemical公司製、「Tergitol TMN-100X」等)。

本組成物含有界面活性劑時，其量宜為本組成物中之1~15質量%之範圍。此時，成分間之親和性增強，本組成物之分散穩定性與處理性更容易提升。

【0050】 本組成物亦可進一步包含芳香族聚合物。芳香族聚合物可為熱塑性，亦可為熱硬化性。芳香族聚合物亦可以其前驅物型態含在本組成物中。芳香族聚合物亦可以粒子型態含在本組成物中，亦可溶解於液狀分散介質中。本組成物包含水時，芳香族聚合物宜為水溶性。

【0051】 芳香族聚合物可舉：芳香族聚醯亞胺、芳香族聚醯亞胺前驅物(聚醯胺酸或其鹽)、芳香族聚醯胺醯亞胺、芳香族聚醯胺醯亞胺前驅物、芳香族聚醚醯亞胺、芳香族聚醚醯亞胺前驅物、芳香族硫化物系樹脂、芳香族碸系樹脂、酚醛樹脂、芳香族環氧樹脂、芳香族聚酯樹脂(液晶性芳香族聚酯等)、芳香族聚酯醯胺(液晶性芳香族聚酯醯胺等)、芳香族順丁烯二醯亞胺、聚苯醚，宜為芳香族聚醯亞胺前驅物、芳香族聚醯胺醯亞胺及芳香族聚醯胺醯亞胺前驅物。

此時，芳香族聚合物容易與F聚合物相互作用，甚至由本組成物形成之成形物與金屬箔等基材之接著性或UV吸收性容易變得優異。

在本組成物包含水時，宜為水溶性芳香族聚醯胺醯亞胺之前驅物及水溶性芳香族聚醯亞胺之前驅物。

【0052】 芳香族聚醯亞胺前驅物可舉：使四羧酸二酐與二胺在溶劑中聚合之聚醯胺酸、或使該聚醯胺酸與氨水或有機胺反應之聚醯胺酸鹽。芳香族聚醯亞胺或其前驅物之具體例可舉：「Neopulim(註冊商標)」系列(三菱瓦斯化學公司製)、「SPIXAREA(註冊商標)」系列(SOMAR公司製)、「Q-PILON(註冊商標)」系列(PIRD技術研究所製)、「WINGO」系列(WINGO TECHNOLOGY公司製)、「Tomaido(註冊商標)」系列(T&K TOKA公司製)、「KPI-MX」系列(河村產業公司製)、「UPIA(註冊商標)-AT」系列(宇部興產公司製)。

【0053】 芳香族聚醯胺醯亞胺或其前驅物可舉：使二異氰酸酯及/或二胺、與作為酸成分之三元酸酐(或三元酸氯化物)反應而獲得之聚醯胺醯亞胺樹脂或其前驅物。

芳香族聚醯胺醯亞胺或其前驅物之具體例可舉:「HPC-1000」、「HPC-2100D」(以上，昭和電工材料公司製)。

【0054】 本組成物進一步包含芳香族聚合物時，其含量相對於本組成物之整體質量，宜為0.01質量%以上，1質量%以上較佳。芳香族聚合物之含量宜為5質量%以下，3質量%以下較佳。

本組成物中芳香族聚合物之含量，相對於本組成物中F聚合物之含量，宜為小於10質量%，5質量%以下較佳。芳香族聚合物之含量，相對於F聚合物之含量，宜為0.1質量%以上。

在本組成物包含芳香族聚合物時，芳香族聚合物可作為本球狀氧化矽與F聚合物之分散劑或黏合劑發揮功能，容易成為緻密之聚合物層，且本球狀氧化矽容易高度地分散在聚合物層中。

只要芳香族聚合物之含量在所述之低範圍內，聚合物層之電氣特性便容易

優異。

【0055】 本組成物除了無機填料、界面活性劑、芳香族聚合物以外，亦可進一步含有：觸變性賦予劑、黏度調節劑、消泡劑、矽烷耦合劑、脫水劑、塑化劑、耐候劑、抗氧化劑、熱穩定劑、滑劑、抗靜電劑、增白劑、著色劑、導電劑、脫模劑、表面處理劑、阻燃劑等添加劑。

【0056】 本組成物之黏度宜為10mPa·s以上，50mPa·s以上較佳。本組成物之黏度宜為10000mPa·s以下，1000mPa·s以下較佳，500mPa·s以下更佳。

本組成物之黏度宜在50~1000mPa·s之範圍內。此時，因本組成物之塗敷性優異，故由本組成物容易形成具有任意厚度之聚合物層等成形物。

本組成物之觸變比宜為1以上。本組成物之觸變比宜為3以下，2以下較佳。此時，本組成物不僅塗敷性優異，其均質性亦優異，故容易形成較細緻之聚合物層等成形物。

【0057】 本組成物可混合F粒子、本球狀氧化矽及液狀分散介質來製造。

混合方法只要為可均一地混合F粒子、本球狀氧化矽、液狀分散介質及因應需求之其他成分之方法的話，並無特別限制，可舉：(a)一次添加或依序添加各成分而混合之方法、(b)分別預先混合F粒子與液狀分散介質、本球狀氧化矽與液狀分散介質，再進一步將所得之二種混合物混合之方法、(c)預先混合F粒子與本球狀氧化矽作成粉體混合物，再將所得之粉體混合物與液狀分散介質混合之方法等。從所得之本組成物容易成為均質物的觀點來看，宜為上述(b)或(c)之方法。

另外，在使本組成物進一步含有無機填料、界面活性劑、芳香族聚合物及亦可任意添加之其他成分等時，宜在混合液狀分散介質、F粒子及本球狀氧化矽前，預先添加至液狀分散介質。在本組成物包含芳香族聚合物時，亦可以芳香族聚合物之清漆(varnish)型態來與F粒子混合。構成清漆之溶劑可舉N-甲基-2-吡咯啶酮、環己酮、甲苯。

【0058】 為了獲得本組成物而使用之混合裝置可舉：具備葉片之攪拌裝置(亨歇爾攪拌機(Henschel mixer)、加壓捏揉機、班布里攪拌機(Banbury mixer)、行星式攪拌機(Planetary mixer)等)、具備介質之磨碎裝置(球磨機、磨碎機、籃式磨機、混砂機(sand mill)、砂研磨機(sand grinder)、動力磨機(dyno-mill)、分散器(dispermat)、SC磨機、釘磨機(spike mill)或攪拌研磨機(agitator mill)等)、及具備其他機構之分散裝置(微細流體均質機(microfluidizer)、奈米化機(nanomizer)、高壓均質機(ultimaizer)、超音波均質機、混合攪拌機(dissolver)、分散機(disper)、高速葉輪、自轉公轉攪拌機(planetary centrifugal mixer)、膠體磨機、薄膜旋轉型高速攪拌機等)。

【0059】 又，本組成物之較佳製造方法可舉下述之製造方法：預先將F粒子、本球狀氧化矽及一部分液狀分散介質捏合而獲得捏合物，再進一步將殘餘之液狀分散介質添加至前述捏合物並混合而獲得本組成物。捏合與添加時使用之液狀分散介質可為同種類之液狀分散介質，亦可為不同種類之液狀分散介質。在本組成物進一步包含無機填料、界面活性劑、芳香族聚合物等其他成分時，其他成分可在捏合時混合，亦可在將殘餘之液狀分散介質添加至捏合物時混合。

預先將F粒子、本球狀氧化矽及一部分液狀分散介質捏合時各成分之混合方法可舉例如上述(a)、(b)或(c)之方法。從所得之本組成物容易成為均質物的觀點來看，宜為上述(b)或(c)之方法。

捏合時之混合宜利用行星式攪拌機來進行。行星式攪拌機為具有相互進行自轉與公轉之2軸攪拌葉片的攪拌裝置。添加時之混合宜利用薄膜旋轉型高速攪拌機來進行。薄膜旋轉型高速攪拌機為使F粒子與液狀分散介質沿著圓筒形攪拌槽之內壁面旋轉而呈薄膜狀地展開，一邊使離心力發揮作用一邊混合的攪拌裝置。

【0060】 藉由捏合所得之捏合物可為糊狀(黏度為1000~100000mPa·s之糊

料等)，亦可為濕粉狀(利用毛細管流變儀(Capilograph)測定之黏度為10000~100000Pa·s之濕粉(捏合粉)等)。

另外，利用毛細管流變儀測定之黏度係指使用毛細管長度為10mm、毛細管半徑為1mm之毛細管，令爐體徑為9.55mm、荷重元(load cell)容量為2t，且令溫度為25℃、剪切速率為$1s^{-1}$來測定之值。

【0061】 本組成物有用於作為用以賦予絕緣性、耐熱性、抗腐蝕性、耐藥品性、耐水性、耐衝擊性、熱傳導性的塗覆材料。

具體而言，本組成物可使用於：印刷配線板、熱介面材料、電源模組用基板、馬達等動力裝置中使用之線圈、汽車引擎、熱交換器、小玻璃瓶(vial bottle)、注射筒(注射器)、安瓿、醫用線材(medical wire)、鋰離子電池等二次電池、鋰電池等一次電池、自由基電池、太陽電池、燃料電池、鋰離子電容器、混合式電容器、電容器(capacitor)、電容(condenser)(鋁電解電容、鉭電解電容等)、電致變色元件、電化學開關元件、電極之黏結劑、電極之隔板、電極(正極、負極)。

又，本組成物係有用於作為接著零件之接著劑。具體而言，本組成物可使用於：陶瓷零件之接著、金屬零件之接著、半導體元件或模組零件之基板中之IC晶片或電阻、電容等電子零件之接著、電路基板與散熱板之接著、LED晶片對基板之接著。

【0062】 尤其，本組成物係有用於作為印刷配線板，具體而言，係有用於作為用以形成附聚合物層之銅箔中之聚合物層的材料，該附聚合物層之銅箔在銅箔表面具有由本組成物形成之聚合物層。如下表1所示，球狀氧化矽本身原本之電氣特性(尤其是介電正切性)與低線膨脹性優異，惟在附聚合物層之銅箔中之聚合物層中卻難以使所述物性高度地展現。只要使用本組成物，藉由上述作用機制，便可容易地獲得具有聚合物層之附聚合物層之銅箔，該聚合物層具備所述球狀氧化矽物性與F聚合物物性。

【0063】【表1】

氧化矽種類		電氣特性[1]	
製造公司	產品編號	相對介電常數	介電正切
AGC Si-Tech	UNP-4D0	3.85	0.0007
電科	SFP-130MC	4.26	0.0064
電科	SFP-130MC(low-Df)	3.92	0.0012
Ginet	Q029	3.64	0.0012
Admatechs	SC2500-SPJ	3.84	0.0009
Admatechs	SC5500-SQ	3.68	0.0018
Admatechs	FF975A	4.15	0.0026

1)以測定頻率1GHz之粉末法測定之值

【0064】本組成物適合作為下述組成物來使用：藉由賦予至基材之至少其中一表面的加熱，來使包含聚合物及本球狀氧化矽之聚合物層(以下亦表記為「B層」)形成的組成物。

例如，將本組成物賦予至基材表面，形成由本組成物所構成之液狀被膜(濕膜)，接著加熱而從液狀被膜去除液狀分散介質，而可在前述基材表面上形成包含聚合物及本球狀氧化矽之聚合物層。

宜進一步燒成所得之聚合物層之B聚合物。只要加熱而燒成B聚合物，便可製造具有基材層與聚合物層之積層體，該聚合物層位在基材層表面並包含經燒成之B聚合物及本球狀氧化矽。另外，可連續地進行用以去除液狀介質之加熱與用以燒成B聚合物之加熱。

【0065】基材可舉：銅、銀、鋁、鈦及該等之合金等金屬箔等金屬基板；以四氟乙烯系聚合物、聚醯亞胺、聚芳酯、聚碸、聚烯丙基碸(polyallyl sulfone)、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚苯硫醚、聚烯丙基醚酮、聚醯胺醯亞胺、液晶性聚酯、液晶性聚酯醯胺等耐熱性樹脂構成之耐熱性樹脂膜；編織纖強化樹脂基板之前驅物的預浸體；碳化矽、氮化鋁、氮化矽等陶瓷基板；及玻璃基板。

基材之形狀可舉平面狀、曲面狀、凹凸狀。又，基材之形狀可為箔狀、板狀、膜狀、纖維狀中之任一者。

【0066】 基材表面之十點平均粗度宜小於0.1μm，0.05μm以下較佳。前述十點平均粗度宜為0.001μm以上。即便為所述無粗化基材，只要依據本方法仍可獲得均一性優異之聚合物層，故可獲得剝離強度優異之積層體。另外，基材表面之十點平均度為按JIS B 0601：2013之附錄JA中規定之值。

基材之厚度宜為2~100μm。在基材為金屬箔時，基材之厚度宜為1~35μm。又，基材亦可為隔著剝離層積層於載體銅箔上之極薄銅箔(厚度2~5μm)的附載體之銅箔。在基材為聚醯亞胺膜時，基材之厚度宜為10~50μm。

【0067】 為了使積層體之低線膨脹性與接著性更加提升，基材之最表面亦可進一步進行表面處理。

表面處理之方法可舉：退火處理、電暈處理、電漿處理、臭氧處理、準分子處理、矽烷耦合劑處理。

退火處理之條件宜令溫度為120~180℃、壓力為0.005~0.015MPa、時間為30~120分鐘。

用於電漿處理之氣體可舉：氧氣、氮氣、稀有氣體(氬等)、氫氣、氨氣、乙酸乙烯酯。該等氣體亦可併用2種以上。

【0068】 將本組成物賦予基材表面之方法，只要為可於基材表面形成由本組成物所構成之穩定之液狀被膜(濕膜)的方法即可，可舉塗佈法、液滴吐出法、浸漬法，宜為塗佈法。只要使用塗佈法，便可以簡單之設備有效率地於金屬基板表面形成液狀被膜。

塗佈法可舉：噴塗法、輥塗法、旋塗法、凹版塗佈法、微凹版塗佈法、凹版平板法、刮刀塗佈法、接觸塗佈法、棒塗法、模塗法、噴泉式邁耶繞線棒塗佈(fountain meyer bar)法、狹縫式模塗法。

【0069】 F層宜在藉由加熱而從前述液狀被膜(濕膜)去除液狀分散介質後，進一步加熱至高溫燒成聚合物而形成。液狀分散介質之去除溫度宜儘可能為低溫，宜為較液狀分散介質之沸點低50~150℃之溫度。例如在使用了沸點為約200℃之N-甲基-2-吡咯啶酮時，以150℃以下，宜以100~120℃加熱。亦可在除去液狀分散介質之步驟中吹附空氣，藉由風乾來促進液狀分散介質之去除。此時之加熱中，液狀分散介質未必需要完全去除，只要去除直到藉由F粒子堆積所形成之層可維持自支撐膜(Self-supporting film)的程度為止即可。

【0070】 去除液狀分散介質後，宜將基材上之聚合物層加熱至F聚合物燒成之溫度區域來形成包含F聚合物之燒成物的F層，例如宜在300~400℃之範圍內燒成F聚合物。F層宜包含F聚合物之燒成物。

各個加熱中之加熱裝置可舉烘箱、通風乾燥爐。裝置中之熱源可為接觸式熱源(熱風、熱板等)，亦可為非接觸式熱源(紅外線等)。

各個加熱可在常壓下進行，亦可在減壓下進行。

各個加熱中之氣體環境亦可為空氣環境、非活性氣體(氦氣、氖氣、氬氣、氮氣等)氣體環境中之任一者。

F層是在經過將本組成物賦予基材表面、加熱之步驟而形成。以獲得厚的F層為目的，亦可重複複數次本組成物之賦予與加熱而形成F層。例如，亦可將本組成物賦予基材表面並加熱而形成F層，再進一步將本組成物賦予前述F層之表面並加熱而形成第2層F層。又，在將本組成物賦予基材表面並加熱去除了液狀分散介質之階段中，亦可進一步將本組成物賦予其表面並加熱而形成F層。

【0071】 F層之厚度宜為50μm以上，100μm以上較佳。F層之厚度宜為1000μm以下。即便在F層較厚之情況下，藉由上述作用機制仍可獲得本球狀氧化矽之分散性優異之聚合物層。

【0072】 F層與基材層之剝離強度宜為10N/cm以上，15N/cm以上較佳。上

述剝離強度宜為100N/cm以下。

又，F層之拉伸強度宜為5MPa以上，10MPa以上較佳。上述拉伸強度宜為100MPa以下。

只要使用本組成物，便可在不損害F層中F聚合物之物性的情況下，容易地形成如是F層與基材層之剝離強度、及F層之拉伸強度優異之積層體。

【0073】 本組成物可僅賦予至基材之其中一表面，亦可賦予至基材之兩面。前者的情況下，可獲得具有基材層、及位在所述基材層單個表面之F層的積層體，後者的情況下，可獲得具有基材層、及位在所述基材層兩個表面之F層的積層體。

積層體之較佳具體例可舉：具有金屬箔、及位在該金屬箔至少其中一表面之F層的金屬包層積層體；具有聚醯亞胺膜、及位在該聚醯亞胺膜兩個表面之F層的多層膜。該等積層體由於電氣特性等諸物性優異，故適合作為印刷基板材料等，可使用於可撓性印刷基板或剛性印刷基板之製造。

【0074】 亦可進一步在積層體之最表面積層其他基板。

其他基板可舉：金屬基板、耐熱性樹脂膜、屬纖維強化樹脂板之前驅物的預浸體、具有耐熱性樹脂膜層之積層體、具有預浸體層之積層體。金屬基板可舉上述金屬基板。耐熱性樹脂膜為包含1種以上之耐熱性樹脂之膜，耐熱性樹脂可舉上述樹脂。

進而，亦可從積層體去除基材。此時，可獲得由單獨之F層所構成之膜。

【0075】 積層體、積層體與其他基材之積層物及由F層所構成之膜係有用於作為天線零件、印刷基板、飛機用零件、汽車用零件、運動器材、食品工業用品、塗料、化妝品等。

具體而言，亦可適合作為以下例子來使用：電線被覆材(飛機用電線等)、電動汽車等之馬達等所使用的漆包線被覆材、電絕緣帶、鑽油用絕緣帶、印刷基板用材料、分離膜(精密過濾膜、超過濾膜、逆滲透膜、離子交換膜、透析膜、氣

體滲透膜等)、電極黏結劑(鋰二次電池用、燃料電池用等)、複印滾筒(copy roll)、家具、汽車用儀表板、家電製品等之殼罩、滑動構件(荷重軸承、滑移軸、閥、培林(bearing)、軸襯、封件、推力墊圈、耐磨件、活塞、滑動開關、齒輪、凸輪、帶式輸送機、食品輸送帶等)、耐磨墊、耐磨條、管形燈、測試插座、晶圓導件、離心泵之磨損零件、烴/藥品及水供給泵、工具(鏟子、銼刀、錐子、鋸子等)、鍋爐、加料漏斗(hopper)、管件、烘箱、烤模、滑槽(chute)、模具、便器、容器被覆材、功率元件、電晶體、閘流體、換向器、變壓器、功率MOS FET、CPU、散熱片、金屬散熱器、風車或風力發電設備或飛機等之葉片、汽車適用之散熱基板、無線通訊裝置(例如,國際公開第2020/008691號與國際公開第2020/031419號中記載之無線通訊裝置)之散熱構件。

【0076】 以上，針對本組成物、本組成物之製造方法、具有由本組成物形成之聚合物層之積層體之製造方法、及該積層體進行了說明，惟本發明不受上述實施形態之構成所限定。

例如，本組成物及前述積層體在上述實施形態構成中可追加其他任意構成，亦可與可發揮相同功能之任意構成置換。又本組成物之製造方法、及前述積層體之製造方法在上述實施形態構成中可追加具有其他任意步驟，亦可與產生相同作用之任意步驟置換。

實施例

【0077】 以下，藉由實施例詳細說明本發明，惟本發明不受該等所限定。

1.各成分之準備

[F粒子]

F粒子1：由F聚合物1所構成之粒子(D50：2.1μm)，該F聚合物1以97.9莫耳%、0.1莫耳%、2.0莫耳%依序包含TFE單元、NAH單元及PPVE單元，含氟量為76質量%，且相對於每主鏈碳數1×10^6個具有1000個含羰基之基。

F粒子2：由F聚合物2所構成之粒子(D50：2.5μm)，該F聚合物2以97.5莫耳%、2.5莫耳%依序包含TFE單元及PPVE單元，含氟量為76質量%，且相對於每主鏈碳數1×10^6個，含羰基之基小於25個。

[球狀氧化矽]

球狀氧化矽1：將經濕式法製造之氧化矽粉末(AGC Si-Tech公司製「H-31」，中值粒徑d=3.5μm，Ti含量300ppm)在1300℃下加熱處理1小時後之球狀氧化矽粉末(中值粒徑d=3μm，比表面積1.3m^2/g)

球狀氧化矽2：經VMC法製造之從原料氧化矽製造之球狀氧化矽(Admatechs公司製「SC-04」，中值粒徑d=1.5μm，比表面積4.5m^2/g，Ti含量28ppm)

球狀氧化矽3：中值粒徑d=0.6μm、比表面積6.2m^2/g之球狀氧化矽

[液狀分散介質]

NMP：N-甲基吡咯啶酮

[界面活性劑]

界面活性劑1：非離子性界面活性劑(Ftergent710FL)

【0078】 2.液狀組成物之製造例

[例1]

以自轉公轉攪拌機(脫泡練太郎，THINKY公司製)將25質量份之F粒子1、50質量份之球狀氧化矽1、5質量份之界面活性劑1及20質量份之NMP捏合而獲得糊狀之捏合物，再進一步將55質量份之NMP添加至該捏合物並以2000rpm攪拌5分鐘，而獲得液狀組成物1。所得之液狀組成物1之黏度小於100mPa·s。

[例2]

除了使用50質量份之球狀氧化矽2來取代50質量份之球狀氧化矽1以外，以與例1相同之方式而獲得液狀組成物2。所得之液狀組成物2之黏度大於100mPa·s。

[例3]

除了使用50質量份之球狀氧化矽3來取代50質量份之球狀氧化矽1以外，以與例1相同之方式而獲得液狀組成物3。所得之液狀組成物3之黏度大於100mPa·s。

[例4]

除了使用25質量份之F粒子2來取代25質量份之F粒子1以外，以與例1相同之方式而獲得液狀組成物液狀組成物4。所得之液狀組成物4之黏度小於100mPa·s。

【0079】 3.積層體之製造例

[例4]

在銅箔(厚度：18μm)表面塗佈液狀組成物1而形成濕膜。接著，將形成有該濕膜之金屬箔在120℃下通過乾燥爐5分鐘，藉由加熱使其乾燥而獲得乾膜。之後，在氮氣烘箱中將乾膜在380℃下加熱3分鐘。藉此，製造附聚合物層之銅箔即積層體1，該附聚合物層之銅箔具有銅箔、及作為成形物之聚合物層(厚度：50μm)，該聚合物層位在銅箔表面並包含F聚合物及球狀氧化矽1。

[例5~7]

除了變更使用之液狀組成物以外，以與例4相同之方式分別由液狀組成物2獲得積層體2(例5)，由液狀組成物3獲得積層體3(例6)，由液狀組成物4獲得積層體4(例7)。

【0080】 4.評價

4-1.液狀組成物之分散穩定性

將各液狀組成物在25℃下靜置30天後，以目視觀察分散狀態，並依據下述基準來評價長期分散穩定性。將結果示於表2。

<評價基準>

○：未增黏且未確認到成分沉降

△：雖可確認樹分離，但可容易地再分散後，且亦未確認到再分散後之增黏

×：可確認增黏或成分沉降

[0081] [表2]

液狀組成物編號	1	2	3	4
分散穩定性	○	△	×	×

[0082] 4-2.積層體之評價例

以目視確認各個積層體中紫合物層之表面的結果，其平滑性由高至低依序為積層體1、積層體4、積層體3、積層體2。

又，針對各個積層體以氯化鐵水溶液蝕刻去除其銅箔，而獲得單獨之紫合物層，裁切出180mm四方形的四角試驗片，依據JIS C 6471：1995中規定之線膨脹係數之測定方法來測定線膨脹係數的結果，線膨脹係數由低至高依序為積層體1之紫合物層、積層體4之紫合物層、積層體3之紫合物層、積層體2之紫合物層。

進而，利用SPDR(Split Post Dielectric Resonator：分離後介電質共振器法，測定頻率：10GHz)測定各個紫合物層之介電正切的結果，積層體1之紫合物層之介電正切為最低。

[0083] 4.膜之製造例

[例8]

除了令作為成形物之紫合物層之厚度為150μm以外，以與例4相同之方式由各個液狀組成物製造附紫合物層之銅箔，再進一步蝕刻去除銅箔，而製造單獨之膜。所得之膜的表面平滑性以由液狀組成物1形成之膜為最高。

[0084] 產業上之可利用性

根據本發明，可獲得一種均一性及分散穩定性優異且為低黏性之液狀組成物。由該液狀組成物所得之積層體之低介電正切等電氣特性優異，例如可適合作為印刷配線基板之材料來使用。

另外，在此引用2021年11月30日提申之日本專利申請案2021-193907號之說明書、申請專利範圍及摘要之所有內容，並納入作為本發明說明書之揭示。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種液狀組成物，包含：

四氟乙烯系聚合物粒子；

球狀氧化矽，其中值粒徑d(μm)大於0.6μm且為20μm以下，並且前述中值粒徑d與比表面積A(m^2/g)之積d×A為2.7~5.0μm·m^2/g；及

液狀分散介質。

【請求項2】 如請求項1之液狀組成物，其中前述四氟乙烯系聚合物為熱熔融性四氟乙烯系聚合物。

【請求項3】 如請求項1或2之液狀組成物，其中前述四氟乙烯系聚合物係具有含氧極性基之四氟乙烯系聚合物，其包含以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元。

【請求項4】 如請求項1至3中任一項之液狀組成物，其中前述球狀氧化矽之比表面積為0.2~2.0m^2/g。

【請求項5】 如請求項1至4中任一項之液狀組成物，其中前述球狀氧化矽表面之源自鍵結矽烷醇基且位在3300~3700cm^{-1}之最大IR波峰強度為0.2以下。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項之液狀組成物，其中相對於前述液狀組成物之整體質量，前述球狀氧化矽之含量為10~60質量%，前述四氟乙烯系聚合物粒子之含量為10~40質量%，且前述液狀分散介質之含量為5質量%以上。

【請求項7】 如請求項1至6中任一項之液狀組成物，其中前述球狀氧化矽之含量較前述四氟乙烯系聚合物粒子之含量多。

【請求項8】 如請求項1至7中任一項之液狀組成物，其進一步包含界面活性劑。

【請求項9】 如請求項1至8中任一項之液狀組成物，其進一步包含芳香族聚合物。

【請求項10】如請求項1至9中任一項之液狀組成物，其進一步包含異於前述球狀氧化矽之無機填料。

【請求項11】如請求項1至10中任一項之液狀組成物，其黏度為50~1000mPa·s。

【請求項12】一種如請求項1至11中任一項之液狀組成物之製造方法，係混合前述四氟乙烯系聚合物粒子、前述球狀氧化矽及前述液狀分散介質來獲得液狀組成物。

【請求項13】一種液狀組成物之製造方法，係製造如請求項1至11中任一項之液狀組成物，該方法如下：

將含有前述四氟乙烯系聚合物粒子、前述球狀氧化矽及一部分前述液狀分散介質之組成物捏合而獲得捏合物，再進一步將殘餘之前述液狀分散介質添加至前述捏合物並混合而獲得前述液狀組成物。

【請求項14】一種積層體之製造方法，係將如請求項1至11中任一項之液狀組成物賦予基材表面，形成由前述液狀組成物所構成之液狀被膜，接著加熱而從前述液狀被膜去除前述液狀分散介質，而在前述基材表面上形成包含前述四氟乙烯系聚合物及前述球狀氧化矽之聚合物層。

【請求項15】一種積層體，具有：

基材；及

聚合物層，其設於前述基材表面且係由如請求項1至11中任一項之液狀組成物形成，包含四氟乙烯系聚合物及前述球狀氧化矽。