(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119156348 A
(43)申请公布日 2024.12.17

(21)申请号 202380038964.2
(22)申请日 2023.04.25
(30)优先权数据
2022-077093 2022.05.09 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.11.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/016364 2023.04.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/218949 JA 2023.11.16
(71)申请人 AGC株式会社
地址 日本
申请人 AGC硅素技术株式会社
(72)发明人 加茂博道
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李恩华
(51)Int.Cl.
C01B 33/145(2006.01)
C09D 17/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

二氧化硅颗粒分散液

(57)摘要

本发明提供:抑制进行制膜时的颗粒突起、提高剥离强度的二氧化硅颗粒分散液。本发明的二氧化硅颗粒分散液包含:球状二氧化硅颗粒和溶剂,前述球状二氧化硅颗粒的中值粒径d50为0.5~20μm,前述球状二氧化硅颗粒的比表面积A(m^2/g)与前述中值粒径d50(μm)之积A×d50为2.7~5.0μm·m^2/g。

CN 119156348 A

1.一种二氧化硅颗粒分散液,其包含:球状二氧化硅颗粒和溶剂,所述球状二氧化硅颗粒的中值粒径d50为0.5～20μm,所述球状二氧化硅颗粒的比表面积A(m^2/g)与所述中值粒径d50(μm)之积A×d50为2.7～5.0μm·m^2/g。

2.根据权利要求1所述的二氧化硅颗粒分散液,其中,所述球状二氧化硅颗粒的比表面积为0.1～10m^2/g。

3.根据权利要求1或2所述的二氧化硅颗粒分散液,其中,所述球状二氧化硅颗粒的通过下述测定方法而测得的粘度为5000mPa·s以下,

(测定方法)

使所述二氧化硅颗粒分散液干燥而得到粉末状的球状二氧化硅颗粒,将得到的粉末状的球状二氧化硅颗粒8质量份与熟亚麻籽油6质量份混合,以2000rpm进行3分钟混炼,将得到的混炼物用旋转式流变计以剪切速度1s^{-1}测定30秒,求出30秒时刻下的粘度。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的二氧化硅颗粒分散液,其还含有具有选自由乙烯基、苯基、苯基氨基、碳数4以上的烷基、甲基丙烯酰基和环氧基组成的组中的至少1种基团的硅烷化合物。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的二氧化硅颗粒分散液,其还含有有机触变剂。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的二氧化硅颗粒分散液,其中,所述溶剂包含选自由水、烃类、醇类、乙酸酯类、酮类、溶纤剂类、二醇醚类、氯化烃类和极性溶剂组成的组中的至少1种。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的二氧化硅颗粒分散液,其中,将所述球状二氧化硅颗粒的固体成分浓度设为70质量%时的25℃下的所述二氧化硅颗粒分散液的粘度为20～20000mPa·s。

8.一种树脂组合物,其包含权利要求1～7中任一项所述的二氧化硅颗粒分散液。

9.一种二氧化硅颗粒分散液的制造方法,其中,将溶剂与中值粒径d50为0.5～20μm且比表面积A(m^2/g)与所述中值粒径d50(μm)之积A×d50为2.7～5.0μm·m^2/g的球状二氧化硅颗粒的粉末混合,对混合液进行分散处理并分级,将球状二氧化硅颗粒的聚集物去除。

二氧化硅颗粒分散液

技术领域

[0001] 本发明涉及溶剂中分散有二氧化硅颗粒的二氧化硅颗粒分散液。

背景技术

[0002] 二氧化硅颗粒以往被用于印刷电路基板、封装布线基板等电子材料、透镜、光学薄膜等光学材料、催化剂、催化剂载体等功能材料、涂料、化妆品等颜料等各种用途。例如进行了利用二氧化硅颗粒的低介电特性用于电子基板的操作。

[0003] 二氧化硅颗粒如果以干粉的状态使用则容易聚集,因此,根据使用目的而以分散于水、树脂等溶剂的分散液的形态使用,提出了各种二氧化硅颗粒分散液、包含该二氧化硅颗粒分散液的浆料。

[0004] 例如专利文献1中提出了一种电子材料用浆料,其具有:电子材料用填料,其是粒径为100nm～2000nm或比表面积为2m^2/g～35m^2/g,在200℃下加热时生成的水分量在每1m^2表面积中为40ppm以下,用具有乙烯基、苯基、苯基氨基、碳数4以上的烷基、甲基丙烯酰基、或环氧基的硅烷化合物进行了表面处理的二氧化硅颗粒材料;和,液体状分散介质,其实质上不含有水分。

[0005] 专利文献2中提出了一种防反射膜形成用涂布液,其是由平均粒径(Dpa)处于30～200nm的范围的二氧化硅系中空微粒(A)、平均粒径(Dpb)处于5～80nm的范围的二氧化硅实心微粒(B)和溶剂形成的,二氧化硅系中空微粒(A)的浓度(CA)以固体成分计处于0.2～8重量%的范围,二氧化硅实心微粒(B)的浓度(CB)以固体成分计处于0.2～8重量%的范围,二氧化硅系中空微粒(A)与二氧化硅实心微粒(B)的重量比(B/A)处于0.25～4。

[0006] 另外,专利文献3中提出了一种二氧化硅系颗粒的分散液,其包含平均粒径为5～40nm、且中空颗粒数在中空颗粒和实心颗粒的总计颗粒数中所占的比率(中空率)为70%以上的二氧化硅系颗粒。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2020-097498号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2015-102666号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2018-123043号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 然而,现有的二氧化硅颗粒分散液包含于树脂组合物而制膜时,容易引起二氧化硅颗粒的颗粒突起,剥离强度变低,有时难以得到二氧化硅颗粒所期待的效果。特别是出于低介电化的目的而使用的情况下,如果减小二氧化硅颗粒的表面积、或增大粒径,则可以实现低介电化,但颗粒彼此的接触面积变大,因此,剥离强度容易降低。

[0014] 本发明是鉴于上述课题而作出的,课题在于,提供:抑制进行制膜时的颗粒突起、

提高剥离强度的二氧化硅颗粒分散液。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明涉及下述(1)～(9)。

[0017] (1)一种二氧化硅颗粒分散液,其包含:球状二氧化硅颗粒和溶剂,前述球状二氧化硅颗粒的中值粒径d50为0.5～20μm,前述球状二氧化硅颗粒的比表面积A(m^2/g)与前述中值粒径d50(μm)之积A×d50为2.7～5.0μm·m^2/g。

[0018] (2)根据前述(1)所述的二氧化硅颗粒分散液,其中,前述球状二氧化硅颗粒的比表面积为0.1～10m^2/g。

[0019] (3)根据前述(1)或(2)所述的二氧化硅颗粒分散液,其中,前述球状二氧化硅颗粒的通过下述测定方法而测得的粘度为5000mPa·s以下。

[0020] (测定方法)

[0021] 使前述二氧化硅颗粒分散液干燥而得到粉末状的球状二氧化硅颗粒,将得到的粉末状的球状二氧化硅颗粒8质量份与熟亚麻籽油6质量份混合,以2000rpm进行3分钟混炼,将得到的混炼物用旋转式流变计以剪切速度1s^{-1}测定30秒,求出30秒时刻下的粘度。

[0022] (4)根据前述(1)～(3)中任一项所述的二氧化硅颗粒分散液,其还含有具有选自由乙烯基、苯基、苯基氨基、碳数4以上的烷基、甲基丙烯酰基和环氧基组成的组中的至少1种基团的硅烷化合物。

[0023] (5)根据前述(1)～(4)中任一项所述的二氧化硅颗粒分散液,其还含有有机触变剂。

[0024] (6)根据前述(1)～(5)中任一项所述的二氧化硅颗粒分散液,其中,前述溶剂包含选自由水、烃类、醇类、乙酸酯类、酮类、溶纤剂类、二醇醚类、氯化烃类和极性溶剂组成的组中的至少1种。

[0025] (7)根据前述(1)～(6)中任一项所述的二氧化硅颗粒分散液,其中,将前述球状二氧化硅颗粒的固体成分浓度设为70质量%时的25℃下的前述二氧化硅颗粒分散液的粘度为20～20000mPa·s。

[0026] (8)一种树脂组合物,其包含前述(1)～(7)中任一项所述的二氧化硅颗粒分散液。

[0027] (9)一种二氧化硅颗粒分散液的制造方法,其中,将溶剂与中值粒径d50为0.5～20μm且比表面积A(m^2/g)与所述中值粒径d50(μm)之积A×d50为2.7～5.0μm·m^2/g的球状二氧化硅颗粒的粉末混合,对混合液进行分散处理并分级,将球状二氧化硅颗粒的聚集物去除。

[0028] 发明的效果

[0029] 本发明的二氧化硅颗粒分散液由于球状二氧化硅颗粒在液体中均匀地分散而不聚集,因此,可以抑制将包含本发明的二氧化硅颗粒分散液的树脂组合物进行制膜时的颗粒突起,另外,提高剥离强度。

具体实施方式

[0030] 以下,对本发明进行说明,但本发明不受以下的说明中的示例的限定。需要说明的是,本说明书中,表示数值范围的“～”是指包含其前后中记载的数值作为下限值和上限值。

[0031] 另外,本说明书中,“质量”与“重量”为相同含义。

[0032] ＜二氧化硅颗粒分散液＞

[0033] 本发明的二氧化硅颗粒分散液包含球状二氧化硅颗粒额溶剂,球状二氧化硅颗粒如下:中值粒径d50为0.5～20μm,比表面积A(m^2/g)与中值粒径d50(μm)之积A×d50为2.7～5.0μm·m^2/g。本发明的二氧化硅颗粒分散液的前述球状二氧化硅颗粒均匀地分散而不聚集,分散液中的球状二氧化硅颗粒的分散稳定性改善,可以抑制包含于树脂组合物而进行制膜时的颗粒突起,且提高剥离强度。

[0034] (溶剂)

[0035] 成为二氧化硅颗粒分散液的分散介质的溶剂可以根据使用目的而任意选择,例如可以举出水、烃类、醇类、乙酸酯类、酮类、溶纤剂类、二醇醚类、氯化烃类、极性溶剂。溶剂优选包含选自由它们组成的组中的至少1种。

[0036] 作为烃类,例如可以举出甲苯、甲基环己烷、正庚烷、间二甲苯等。作为醇类,例如可以举出乙醇、异丙醇、1-丙醇、异丁醇、1-丁醇、2-丁醇等。作为乙酸酯类,例如可以举出乙酸丙酯、乙酸异丁酯、乙酸丁酯等。作为酮类,例如可以举出甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等。作为溶纤剂类,例如可以举出乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚等。作为二醇醚类,例如可以举出1-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基丙基-2-乙酸酯、1-乙氧基-2-丙醇、3-乙氧基丙酸乙酯等。作为氯化烃类,例如可以举出三氯乙烯、四氯乙烯等。作为极性溶剂,例如可以举出N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0037] 溶剂根据使用目的的领域而适宜选择即可。例如用于电子设备的布线基板的绝缘层的情况下,优选使用酮类、烃类,具体而言,优选使用甲乙酮(MEK)、甲苯等。

[0038] 另外,将本发明的二氧化硅颗粒分散液用于固化性组合物的情况下,可以将液态的主剂、固化剂本身用于溶剂。作为前述主剂,例如可以举出环氧树脂、聚苯醚树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂、邻二乙烯基苯树脂等,作为固化剂,例如可以举出多胺系固化剂、酸酐系固化剂、酚系固化剂、活性酯系固化剂、过氧化物等。

[0039] 溶剂优选在二氧化硅颗粒分散液中以15～90质量%的范围包含。溶剂的含量如果为15质量%以上,则可以使球状二氧化硅颗粒均匀地分散,另外,分散液的粘度不过度变高,因此,容易操作。另外,溶剂的含量如果为90质量%以下,则为液态,因此,可以直接以分散状态使用。二氧化硅颗粒分散液中的溶剂的含量更优选20质量%以上、进一步优选25质量%以上、特别优选30质量%以上、最优选40质量%以上,另外,更优选85质量%以下、进一步优选80质量%以下、特别优选75质量%以下。

[0040] (球状二氧化硅颗粒)

[0041] 球状二氧化硅颗粒为实心二氧化硅,且中值粒径d50为0.5～20μm,比表面积A(m^2/g)与中值粒径d50(μm)之积A×d50处于2.7～5.0μm·m^2/g(2.7≤A×d50(μm·m^2/g)≤5.0)的范围。

[0042] 需要说明的是,以下的球状二氧化硅颗粒的物性可以通过使二氧化硅颗粒分散液干燥、得到粉末状的二氧化硅颗粒来确认。

[0043] 球状二氧化硅颗粒的中值粒径d50如果为前述范围,则为容易操作的粘度,涂覆时不易形成颗粒突起,因此,作为树脂组合物使用时,适当保持树脂组合物的剥离强度。另外,中值粒径如果过度变大,则细度计的值变大,因此,将含有球状二氧化硅颗粒的树脂组合物制膜成例如片时,片的最小厚度会变厚。由此,本发明中,球状二氧化硅颗粒的中值粒径d50设为0.5～20μm的范围。中值粒径d50优选1μm以上,另外,上限优选10μm以下、更优选5μm以

下。

[0044] 中值粒径d50利用激光衍射式的粒度分布测定装置(例如MicrotracBEL Corp.制“MT3300EXII”)而求出。

[0045] 球状二氧化硅颗粒的比表面积A优选0.1～10m^2/g的范围。比表面积如果为0.1m^2/g以上,则使树脂组合物中含有球状二氧化硅颗粒时,与树脂的接点处于充分,因此,与树脂的相容变得良好,另外,如果为10m^2/g以下,则可以减小介质损耗角正切,另外,在树脂组合物中的分散性改善。比表面积A更优选8m^2/g以下、进一步优选7m^2/g以下、特别优选5m^2/g以下。需要说明的是,实质上难以得到比表面积A低于0.1m^2/g者。

[0046] 比表面积通过基于使用了比表面积·细孔分布测定装置(例如MicrotracBEL Corp.制“BELSORP-miniII”、Micromeritics公司制“TriStar II”等)的氮气吸附法的BET法而求出。

[0047] 而且,球状二氧化硅颗粒的比表面积A(m^2/g)与中值粒径d50(μm)之积A×d50为2.7～5.0μm·m^2/g、优选2.7～4.5μm·m^2/g、更优选2.7～4.0μm·m^2/g。A×d50的理论值为2.7[根据比表面积＝6/(二氧化硅的真密度2.2(g/m^3)×中值粒径d50(μm))导出],其以下的值现实上无法实现。A×d50的值如果为5.0μm·m^2/g以下,则单位粒径的比表面积变小,可以减小介质损耗角正切。

[0048] 球状二氧化硅颗粒的球形度优选0.75～1.0。球形度如果过度变低,则含有二氧化硅颗粒分散液的树脂组合物中树脂层中的二氧化硅颗粒所接触的构件的接触面积减少,剥离强度有时降低,因此,球形度优选0.75以上。

[0049] 对于球形度而言,对利用扫描型电子显微镜(SEM)进行照片拍摄而得到的照片投影图中的任意100个颗粒,测定各自的最大直径(DL)和与其正交的短径(DS),用算出最小直径(DS)相对于最大直径(DL)之比(DS/DL)而得到的平均值来表示。

[0050] 从分散性等观点出发,球形度更优选0.90以上、进一步优选0.93以上,越接近于1.0越优选。

[0051] 球状二氧化硅颗粒优选的是,根据下述测定方法而测得的粘度成为5000mPa·s以下。

[0052] (测定方法)

[0053] 使二氧化硅颗粒分散液干燥而得到粉末状的球状二氧化硅颗粒,将得到的粉末状的球状二氧化硅颗粒8质量份与熟亚麻籽油6质量份混合,以2000rpm进行3分钟混炼,将得到的混炼物用旋转式流变计以剪切速度1s^{-1}测定30秒,求出30秒时刻下的粘度。

[0054] 根据上述测定方法求出的混炼物的剪切速度1s^{-1}下的粘度如果为5000mPa·s以下,则可以说二氧化硅颗粒致密,可以改善形成树脂组合物时的剥离强度。另外,减少包含球状二氧化硅颗粒的树脂组合物的成型·成膜时添加的溶剂量,可以加快干燥速度,可以改善生产率。另外,若相应于二氧化硅颗粒的粒径的比表面积变大,则添加至树脂组合物中时粘度变得容易上升,但球状二氧化硅颗粒的比表面积小,因此,可以抑制树脂组合物的粘度上升。混炼物的粘度更优选4000mPa·s以下、进一步优选3500mPa·s以下。

[0055] 前述混炼物的剪切速度1s^{-1}下的粘度越低,树脂组合物的涂覆性越改善,生产率越改善,因此,下限值没有特别限定。

[0056] 球状二氧化硅颗粒的粉末下的介质损耗角正切在频率1GHz下优选0.0020以下、更

优选0.0010以下、进一步优选0.0008以下。特别是粉体的介质损耗角正切、介电常数的测定中,频率10GHz以上时,样品空间变小,测定精度恶化,因此,本发明中采用频率1GHz下的测定值。球状二氧化硅颗粒的频率1GHz下的介质损耗角正切如果为0.0020以下,则得到优异的介电损耗抑制效果,因此,得到高频特性得到改善的基板、片。介质损耗角正切越小,电路的传输损耗越被抑制,因此,下限值没有特别限定。

[0057] 介质损耗角正切可以使用专用的装置(例如KEYCOM Corp.制“矢量网络分析仪E5063A”)、以摄动方式谐振器法进行测定。

[0058] 源自球状二氧化硅颗粒表面的孤立硅烷醇基的3746cm^{-1}附近的IR峰强度优选0.1以下、更优选0.08以下、进一步优选0.06以下。孤立硅烷醇基是指,不与吸附于二氧化硅颗粒的水等键合的硅烷醇基(Si-OH)基。二氧化硅颗粒表面的孤立硅烷醇基(Si-OH)基量通过IR测定而得到。具体而言,将IR光谱在800cm^{-1}下标准化,在3800cm^{-1}下使基线一致后,求出3746cm^{-1}附近的Si-OH峰强度的相对值。颗粒表面的孤立硅烷醇基如果多,则将树脂中混合的构件用于电子用途的情况下,有介电损耗变大的倾向,但源自颗粒表面的孤立硅烷醇基的3746cm^{-1}附近的IR峰强度如果为0.1以下,则可以减少介电损耗。

[0059] 另外,源自球状二氧化硅颗粒表面的键合硅烷醇基的位于3300～3700cm^{-1}的最大IR峰强度优选0.2以下、更优选0.17以下、进一步优选0.15以下。键合硅烷醇基是指,与吸附于二氧化硅颗粒的水、二氧化硅表面的硅烷醇等键合的硅烷醇(Si-OH)基。二氧化硅颗粒表面的键合硅烷醇(Si-OH)基量通过IR测定而得到。具体而言,将IR光谱在800cm^{-1}下标准化,在3800cm^{-1}使基线一致后,由位于3300～3700cm^{-1}中的最大峰求出键合Si-OH峰强度的相对值。颗粒表面的键合硅烷醇基如果多,则将树脂中混合的构件用于电子用途的情况下,有介电损耗变大的倾向,但源自颗粒表面的键合硅烷醇基的、位于3300～3700cm^{-1}的最大IR峰强度如果为0.2以下,则可以减少介电损耗。

[0060] 球状二氧化硅颗粒优选为无孔质颗粒。如果为多孔质颗粒,则吸油量变大,树脂中的粘度会上升的同时,表面积增加,二氧化硅颗粒表面的硅烷醇(Si-OH)基量增加,有介质损耗角正切恶化的倾向。具体而言,吸油量优选100ml/100g以下、更优选70ml/100g以下、最优选50ml/100g以下。下限值没有特别限定,实质上难以使吸油量为20ml/100g以下。

[0061] 球状二氧化硅颗粒优选以30～1500ppm的范围包含钛(Ti),更优选100～1000ppm、进一步优选100～500ppm。

[0062] Ti是球状二氧化硅颗粒的制造中任意含有的成分。球状二氧化硅颗粒的制造时,由于二氧化硅颗粒的破裂而会产生微粉时,微粉会附着在母颗粒表面,颗粒的比表面积会增大。通过在制造球状二氧化硅颗粒时包含Ti,从而烧成时变得容易进行热压实。由此,烧成后的后处理时变得不易破裂,因此,可以抑制微粉的产生,可以减少附着于二氧化硅的母颗粒表面的附着颗粒,由此,可以抑制比表面积的增大。通过包含30ppm以上的Ti,从而烧成时容易进行热压实,因此,可以抑制破裂所导致的微粉的产生,Ti含量如果为1500ppm以下,则得到前述效果的同时抑制硅烷醇基量的增加,可以抑制介质损耗角正切的恶化。

[0063] 球状二氧化硅颗粒在不妨碍本发明的效果的范围内也可以包含钛(Ti)以外的杂质元素。作为杂质元素,除Ti之外,例如可以举出Na、K、Mg、Ca、Al、Fe等。

[0064] 杂质元素中碱金属与碱土金属的含量的总和优选2000ppm以下、更优选1000ppm以下、进一步优选200ppm以下。

[0065] 球状二氧化硅颗粒可以用硅烷偶联剂进行处理。

[0066] 球状二氧化硅颗粒的表面用硅烷偶联剂进行处理,从而表面的硅烷醇基的残留量变少,表面被疏水化,抑制水分吸附,可以改善介电损耗,且形成树脂组合物时与树脂的亲和性改善,分散性、树脂制膜后的强度改善。

[0067] 对表面处理的条件没有特别限制,可以为一般的表面处理条件,可以使用湿式处理法、干式处理法。从进行均匀的处理的观点出发,优选湿式处理法。

[0068] 作为硅烷偶联剂的种类,可以举出氨基硅烷系偶联剂、环氧硅烷系偶联剂、巯基硅烷系偶联剂、硅烷系偶联剂、有机硅氮烷化合物等。硅烷偶联剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0069] 具体而言,作为硅烷偶联剂,可以举出氨基丙基甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、脲基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基硅烷系偶联剂、环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、缩水甘油基丁基三甲氧基硅烷、(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等环氧硅烷系偶联剂、巯基丙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三乙氧基硅烷等巯基硅烷系偶联剂、甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、咪唑硅烷、三嗪硅烷等硅烷系偶联剂、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$、$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3CH_2CH_2SiCl_3$、$CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_7F_{15}CONHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_8F_{17}CO_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_8F_{17}$-O-CF($CF_3$)$CF_2$-O-$C_3H_6SiCl_3$、$C_3F_7$-O-(CF($CF_3$)$CF_2$-O)$_2$-CF($CF_3$)CONH-$(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$等含氟硅烷偶联剂、六甲基二硅氮烷、六苯基二硅氮烷、三硅氮烷、环三硅氮烷、1,1,3,3,5,5-六甲基环三硅氮烷等有机硅氮烷化合物等。

[0070] 作为硅烷偶联剂的附着量,相对于球状二氧化硅颗粒100质量份,优选0.01质量份以上、更优选0.02质量份以上、进一步优选0.10质量份以上,另外,更优选5质量份以下、进一步优选2质量份以下。

[0071] 可以通过利用IR的硅烷偶联剂的取代基所产生的峰的检测来确认球状二氧化硅颗粒的表面用硅烷偶联剂进行了处理。另外,硅烷偶联剂的附着量可以通过碳量来测定。

[0072] 球状二氧化硅颗粒在二氧化硅颗粒分散液中优选以10~85质量%的范围包含。球状二氧化硅颗粒的含量如果为10质量%以上,则能够以树脂组合物中添加的二氧化硅颗粒分散液的量为少的量赋予所期望的剥离强度,如果为85质量%以下,则分散液的粘度不过度上升,容易操作。二氧化硅颗粒分散液中的球状二氧化硅颗粒的含量更优选15质量%以上、进一步优选20质量%以上、特别优选25质量%以上,另外,更优选80质量%以下、进一步优选75质量%以下、特别优选70质量%以下、最优选60质量%以下。

[0073] (硅烷化合物)

[0074] 本发明的二氧化硅颗粒分散液中,优选含有具有选自由乙烯基、苯基、苯基氨基、碳数4以上的烷基、甲基丙烯酰基和环氧基组成的组中的至少1种基团的硅烷化合物。通过含有前述硅烷化合物,从而使树脂组合物中含有二氧化硅颗粒分散液时,球状二氧化硅颗粒的表面与树脂相容,因此,进一步提高树脂组合物的剥离强度。需要说明的是,球状二氧

化硅颗粒用硅烷偶联剂进行了处理时,未必需要添加硅烷化合物。

[0075] 作为前述硅烷化合物,例如可以举出乙烯基硅烷、苯基硅烷、苯基氨基硅烷、己基硅烷、癸基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基硅烷等。它们可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。其中,从与树脂的相互作用的观点出发,优选包含乙烯基、苯基、甲基丙烯酰基、环氧基或苯基氨基的硅烷化合物,更优选包含乙烯基、苯基、甲基丙烯酰基或苯基氨基的硅烷化合物,进一步优选包含苯基或甲基丙烯酰基的硅烷化合物。该情况下,后述的混炼物、本发明的二氧化硅颗粒分散液中的二氧化硅颗粒的分散性改善,其粘度与由其形成的成型物的剥离强度特别容易保持平衡。

[0076] 硅烷化合物优选的是,在二氧化硅颗粒分散液中以0.01～5质量%的范围包含。硅烷化合物的含量如果为0.01质量%以上,则使树脂组合物中含有二氧化硅颗粒分散液时提高球状二氧化硅颗粒与树脂的相溶性,可以提高树脂组合物的剥离强度,如果为5质量%以下,则抑制在组合物中的残留,可以减少对树脂组合物物性的影响。二氧化硅颗粒分散液中的硅烷化合物的含量更优选0.02质量%以上、进一步优选0.04质量%以上、特别优选0.05质量%以上,另外,更优选4质量%以下、特别优选3质量%以下。

[0077] (有机触变剂)

[0078] 本发明的二氧化硅颗粒分散液中,优选还含有有机触变剂。

[0079] 有机触变剂是为了抑制二氧化硅颗粒分散液和含有二氧化硅颗粒分散液的树脂组合物、浆料中的球状二氧化硅颗粒的聚集·沉淀、和为了改善助熔剂对树脂组合物、浆料的固化物的润湿性而添加的。

[0080] 作为有机触变剂,例如包含由植物油脂肪酸和胺合成的脂肪酸酰胺类(酰胺蜡系);脂肪酸酯类、聚醚类、硫酸化油、高级醇硫酸盐等表面活性剂系;聚羧酸酯类;聚羧酸酰胺类;脲改性化合物,但不包括被称为蓖麻油蜡的氢化蓖麻油系者、和属于对聚乙烯进行氧化处理导入了极性基团的蜡的氧化聚乙烯系者。有机触变剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0081] 有机触变剂可以作为市售品获得,例如可以举出BYK(注册商标)-R606、BYK(注册商标)-405、BYK(注册商标)-R605、BYK(注册商标)-R607、BYK(注册商标)-410、BYK(注册商标)-411、BYK(注册商标)-415、BYK(注册商标)-430、BYK(注册商标)-431、BYK(注册商标)-7410ET、BYK(注册商标)-7411ES(以上,BYK Japan株式会社制)、Talen 1450、Talen2000、Talen 2200A、Talen 7200-20、Talen 8200-20、Talen 8300-20、Talen8700-20、Talen BA-600、Flownon SH-290、Flownon SH-295S、Flownon SH-350、Flownon HR-2、Flownon HR-4AF(以上,共荣社化学株式会社制)。

[0082] 有机触变剂优选在二氧化硅颗粒分散液中以0.01～5质量%的范围包含。有机触变剂的含量如果为0.01质量%以上,则球状二氧化硅颗粒在分散液中的聚集被抑制,使树脂组合物中含有二氧化硅颗粒分散液时,可以抑制树脂积存在球状二氧化硅颗粒间。由此,提高树脂组合物的剥离强度。另外,有机触变剂的含量如果为5质量%以下,则抑制在组合物中的残留,可以减少对树脂组合物物性的影响。二氧化硅颗粒分散液中的有机触变剂的含量更优选0.02质量%以上、进一步优选0.04质量%以上、特别优选0.05质量%以上,另外,更优选4质量%以下、进一步优选3质量%以下、特别优选2.5质量%以下。

[0083] 本发明的二氧化硅颗粒分散液在不有损本发明的效果的范围内也可以包含其他

任意成分。作为任意成分,例如可以举出氧化铝等其他无机填料、固化组合物等。

[0084] (二氧化硅颗粒分散液的物性)

[0085] 本发明的二氧化硅颗粒分散液优选的是,将球状二氧化硅颗粒的固体成分浓度设为70质量%时的25℃下的二氧化硅颗粒分散液的粘度为20～20000mPa·s。

[0086] 球状二氧化硅颗粒的固体成分浓度为50质量%的二氧化硅颗粒分散液的25℃下的粘度如果为20mPa·s以上,则可以防止二氧化硅的沉降(浮上)分离,如果为20000mPa·s以下,则可以在维持二氧化硅的分散状态下使用。前述粘度更优选50mPa·s以上、进一步优选75mPa·s以上、特别优选100mPa·s以上、最优选500mPa·s以上,另外,更优选15000mPa·s以下、进一步优选12000mPa·s以下、特别优选10000mPa·s以下。

[0087] ＜二氧化硅颗粒分散液的制造方法＞

[0088] 本发明的二氧化硅颗粒分散液是使球状二氧化硅颗粒的粉末分散于溶剂而得到的。球状二氧化硅颗粒可以通过制造而得到,也可以使用市售的球状二氧化硅颗粒。

[0089] 以下,对球状二氧化硅颗粒的制造方法和使用了其的二氧化硅颗粒分散液的制造方法进行说明。

[0090] (球状二氧化硅颗粒的制造方法)

[0091] 作为球状二氧化硅颗粒的制造方法,可以举出通过湿式法而形成球状的二氧化硅前体,由该前体得到球状二氧化硅颗粒的方法。湿式法是指,包括通过使用液体者作为二氧化硅源并使其凝胶化来得到球状二氧化硅颗粒的原料的工序的方式。通过使用湿式法,从而可以形成球状的二氧化硅颗粒,因此,无需通过粉碎等来调整颗粒的形状,结果得到比表面积小的颗粒。另外,湿式法中,有不易生成大幅小于平均粒径的颗粒,烧成后比表面积容易变小的倾向。另外,湿式法中,通过调整二氧化硅源的杂质,从而可以调整钛等杂质元素的量,进而可以形成使前述杂质元素均匀地分散于颗粒中的状态。

[0092] 作为湿式法,例如可以举出喷雾法、乳液·凝胶化法等。作为乳液·凝胶化法,例如,将包含二氧化硅前体的分散相和连续相进行乳化,将得到的乳液进行凝胶化,得到球状的二氧化硅前体。作为乳化方法,优选如下方法:将包含二氧化硅前体的分散相借助微小孔部或多孔质膜供给至连续相而制作乳液。由此,制作液滴直径均匀的乳液,作为结果,得到粒径均匀的球状二氧化硅。作为这样的乳化方法,使用微混合器法、膜乳化法。例如微混合器法公开于国际公开第2013/062105号。

[0093] 由湿式法得到的球状的二氧化硅前体的孔容期望为0.3～2.2ml/g。二氧化硅前体的孔容如果为0.3ml/g以上,则烧成时二氧化硅颗粒充分收缩,可以减小比表面积。二氧化硅前体的孔容优选0.3ml/g以上、更优选0.6ml/g以上、进一步优选0.7ml/g以上。另外,二氧化硅前体的孔容如果为2.2ml/g以下,则抑制烧成前的投入堆积密度过度变大,可以改善生产率。二氧化硅前体的孔容优选2.2ml/g以下、更优选1.8ml/g以下、最优选1.5ml/g以下。

[0094] 孔容通过基于使用了比表面积·细孔分布测定装置(例如MicrotracBEL Corp.制“BELSORP-miniII”、Micromeritics公司制“TriStar II”等)的氮气吸附法的BJH法而求出。

[0095] 由湿式法得到的二氧化硅前体的灼烧失重期望为5.0～15.0质量%。灼烧失重为附着于二氧化硅前体的附着水与通过二氧化硅前体中所含的硅烷醇基的缩合产生的水的总和,二氧化硅前体通过具有适度的硅烷醇基,从而烧成时缩合推进,硅烷醇基变得容易减少。灼烧失重如果过多,则烧成时的收率降低,生产率恶化,因此,二氧化硅前体的灼烧失重

优选15.0质量％以下、更优选13.0质量％以下、最优选12.0质量％以下。灼烧失重如果过少，则烧成时硅烷醇基变得容易残留，因此，二氧化硅前体的灼烧失重优选5.0质量％以上、更优选6.0质量％以上、最优选7.0质量％以上。

[0096] 此处，灼烧失重作为依据JIS K0067、将二氧化硅前体1g在850℃下加热干燥0.5小时时的质量减量而求出。

[0097] 球状二氧化硅颗粒通过对前述球状二氧化硅前体进行热处理而得到。热处理中，将球状二氧化硅颗粒烧结，进行壳的致密化的同时，减少表面的硅烷醇基量，降低介质损耗角正切。热处理的温度优选700℃以上、更优选800℃以上、最优选900℃以上。另外，温度如果过度变高，则颗粒变得容易聚集，树脂组合物中的细度计变大，因此，优选1600℃以下、更优选1500℃以下、最优选1400℃以下。即，优选在700～1600℃的范围内进行热处理。

[0098] 前述热处理的方式没有特别限定，可以举出基于静置方式的热处理、基于回转窑方式的热处理、基于喷雾燃烧的热处理等方式。

[0099] 通过上述工序得到的球状二氧化硅颗粒有时因干燥、烧成的工序而发生聚集，因此，也可以进行破碎以形成容易操作的聚集直径，但本发明中直接与溶剂混合得到二氧化硅颗粒分散液。

[0100] 作为破碎的方法，例如有：使用乳钵的方法、使用干式或者湿式的球磨机的方法、使用振荡式筛的方法、使用针磨机、切碎机、锤磨机、刀磨机、辊磨机、喷射磨机等破碎机的方法等。

[0101] 如此得到本发明的二氧化硅颗粒分散液中使用的前述球状二氧化硅颗粒。

[0102] (二氧化硅颗粒分散液的制备)

[0103] 得到的球状二氧化硅颗粒与溶剂混合，得到二氧化硅颗粒分散液。本发明的二氧化硅颗粒分散液的制造方法中包括如下步骤：将溶剂与球状二氧化硅颗粒的粉末混合，对混合液进行分散处理并分级，将球状二氧化硅颗粒的聚集物去除。球状二氧化硅颗粒使用的是，中值粒径d50为0.5～20μm、比表面积A(m^2/g)与中值粒径d50(μm)之积A×d50为2.7～5.0μm·m^2/g者。溶剂的种类、用量、球状二氧化硅颗粒的其他物性如前述。

[0104] 球状二氧化硅颗粒的粉末优选在二氧化硅颗粒分散液中以10～85质量％的比率混合。球状二氧化硅颗粒的比率如果过少，则后续的浓缩工序的生产率下降，另外，如果过多，则有时二氧化硅颗粒分散液的粘度过度上升，分散处理的生产率下降，因此，优选10～85质量％的范围。球状二氧化硅颗粒的用量更优选15质量％以上、进一步优选20质量％以上、特别优选25质量％以上，另外，更优选80质量％以下、进一步优选75质量％以下、特别优选70质量％以下、最优选60质量％以下。

[0105] 包含溶剂和球状二氧化硅颗粒的混合液的分散处理可以使用颜料分散等中使用的分散装置。例如可以举出分散器、均质混合机、行星搅拌机等混合机类、均化器(M Technique Co.,Ltd.制“CLEAR mix”、PRIMIX公司“FILMIX”等、Silverson公司制“Abramix”等)类、调漆器(Red Devil,Inc.制)、胶体磨(PUC公司制“PUC colloid mill”、IKA公司制“Colloid Mill MK”)类、锥形磨(IKA公司制“Cone Mill MKO”等)、球磨机、砂磨机(SHINMARU ENTERPRISES CORPORATION制“Dyno-mill”等)、磨碎机、珠磨机(Eirich公司制“DCP mill”等)、共球磨机等介质型分散机、湿式喷射磨机(Genas公司制“Genas PY”、SUGINO MACHINE LIMITED制“Star-burst”、Nanomizer公司制“Nanomizer”等)、M

Technique Co.,Ltd.制“CLEAR SS-5”、株式会社奈良机械制作所制“MICROS”等无介质分散机、以及辊磨机、捏合机等。其中,期望不使用粉碎介质(球、珠等)者。这是由于,如果使用粉碎介质,则担忧经磨耗的介质的污染。具体而言,理想是,湿式喷射磨机(Genas公司制“Genas PY”、SUGINO MACHINE LIMITED制“Star-burst”、Nanomizer公司制“Nanomizer”等)、M Technique Co.,Ltd.制“CLEAR SS-5”、株式会社奈良机械制作所制“MICROS”等无介质分散机。

[0106] 另外,分散处理时的温度优选在0～100℃下进行。此处分散处理时的温度是指处理前后的温度范围。在前述温度范围内进行分散处理,从而适度保持溶剂的粘度,保持生产率,另外,抑制溶剂的蒸发,可以容易地控制固体成分。处理温度更优选5℃以上、进一步优选10℃以上,另外,更优选90℃以下、进一步优选80℃以下。

[0107] 作为分散处理的时间,可以根据使用的分散装置而适宜设定以使颗粒破坏不会推进,优选以0.5～60分钟进行,更优选0.5～10分钟,进一步优选0.5～5分钟。

[0108] 之后,将进行分散处理也未完全分散而残留的球状二氧化硅颗粒的聚集物进行湿式分级。湿式分级可以举出基于筛、离心力的分级等。使用筛的情况下,优选利用开口100μm以下的筛进行分级。作为筛,例如优选使用电铸筛那样的具有致密的网格状的结构的金属。

[0109] 筛的开口优选100μm以下、更优选75μm以下、进一步优选50μm以下、特别优选35μm以下。另外,筛的开口的下限优选0.2μm以上、更优选0.5μm以上、进一步优选1μm以上。即,筛的开口优选0.2～100μm的范围。

[0110] 之后,根据需要进行稀释或者浓缩,可以调整为适当的浓度。作为浓缩的方法,可以举出气化浓缩、固液分离等。

[0111] 需要说明的是,本发明的二氧化硅颗粒分散液的制造方法中,可以在溶剂与球状二氧化硅颗粒的混合液中添加硅烷偶联剂。作为硅烷偶联,示例前述硅烷偶联剂。

[0112] ＜树脂组合物＞

[0113] 本发明的二氧化硅颗粒分散液与树脂混合可以作为树脂组合物利用。树脂组合物中,优选以5～70质量%的范围包含球状二氧化硅颗粒,更优选10～50质量%。

[0114] 作为树脂,可以使用环氧树脂、有机硅树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、不饱和聚酯、氟树脂、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺等聚酰胺;聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯;聚苯硫醚、芳香族聚酯、聚砜、液晶聚合物、聚醚砜、聚碳酸酯、马来酰亚胺改性树脂、ABS树脂、AAS(丙烯腈-丙烯酸类橡胶/苯乙烯)树脂、AES(丙烯腈/乙烯/丙烯/二烯橡胶-苯乙烯)树脂、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)中的1种或2种以上等。树脂组合物中的介质损耗角正切还依赖于树脂的特性,因此,可以考虑这些选择使用的树脂。

[0115] 树脂组合物中,除上述树脂、介质以外也可以包含任意成分。作为任意成分,例如可以举出分散助剂、表面活性剂、二氧化硅以外的填料等。

[0116] 需要说明的是,用本发明的树脂组合物制作树脂薄膜时,其介质损耗角正切在频率10GHz下优选0.012以下、更优选0.010以下、进一步优选0.009以下。树脂薄膜的频率10GHz下的介质损耗角正切如果为0.012以下,则电特性优异,因此,可以期待对电子设备、通信设备等的利用。介质损耗角正切越小,电路的传输损耗越被抑制,因此,下限值没有特

别限定。

[0117] 介质损耗角正切可以使用分离式电介质谐振器(SPDR)(例如Agilent Technologies公司制)而测定。

[0118] 另外,上述树脂薄膜的平均线膨胀率优选10～50ppm/℃。平均线膨胀率如果为前述范围,则为接近于作为基材被广泛使用的铜箔的热膨胀系数的范围,因此,电特性优异。平均线膨胀率更优选12ppm/℃以上、进一步优选15ppm/℃以上,另外,更优选40ppm/℃以下、进一步优选30ppm/℃以下。

[0119] 平均线膨胀率如下求出:使用热机械分析装置(例如株式会社岛津制作所制、“TMA-60”),将上述树脂薄膜在载荷5N、升温速度2℃/分钟下进行加热,测定从30℃至150℃的样品的尺寸变化,算出平均,从而求出。

[0120] 本发明的二氧化硅颗粒分散液可以作为各种填充材料使用,特别适合作为个人电脑、笔记本电脑、数码相机等电子设备、智能手机、游戏机等通信设备等中使用的电子基板的制作中使用的树脂组合物的填充材料使用。具体而言,本发明的二氧化硅颗粒分散液还可以期待对树脂组合物、预浸料、覆金属箔层叠板、印刷电路板、树脂片、粘接层、粘接薄膜、阻焊剂、凸块回流用、再布线绝缘层、芯片接合材料、密封材料、填底胶、模具填底胶和层叠电感等的应用以低介质损耗角正切化、低传输损耗化、低吸湿化、剥离强度改善。

[0121] 实施例

[0122] 以下,根据实施例对本发明详细进行说明,但本发明不限定于这些。以下的说明中,共通的成分使用相同的物质。

[0123] 另外,例1～7为实施例、例8～10为比较例。

[0124] ＜试验例1＞

[0125] 试验例1中,进行球状二氧化硅颗粒的制作和使用了得到的球状二氧化硅颗粒的二氧化硅颗粒分散液的制作。

[0126] (例1)

[0127] 使用由湿式法制造的二氧化硅粉末1(AGC-Si-Tech Co.,Ltd.制:H-31、d50＝3.5μm)作为球状二氧化硅前体。在氧化铝坩埚中填充150g二氧化硅粉末1,在电炉内温度1200℃下进行1小时加热处理。加热处理后,冷却至室温,用玛瑙乳钵研碎,得到作为球状二氧化硅颗粒的集合体的球状二氧化硅粉末。

[0128] 在250ml的塑料瓶中放入得到的球状二氧化硅粉末100g和甲乙酮(MEK)43g,用混合转子,以30rpm搅拌2小时。对得到的混合液,用湿式微粒化装置(SUGINO MACHINE LIMITED制的STAR BURST MINI、型号编号:HJP-25001),从φ0.1mm的喷嘴在加压压力100MPa下喷出,重复该操作3次。使得到的浆料通过开口10μm的电铸筛,得到固体成分70质量%的二氧化硅颗粒分散液。

[0129] (例2)

[0130] 使用由湿式法制造的二氧化硅粉末2(AGC-Si-Tech Co.,Ltd.制:H-51、d50＝5.5μm)作为球状二氧化硅前体,除此之外,进行与例1同样的处理,得到二氧化硅颗粒分散液。

[0131] (例3)

[0132] 使用由湿式法制造的二氧化硅粉末3(AGC-Si-Tech Co.,Ltd.制:H-121、d50＝13μm)作为球状二氧化硅前体,使浆料通过开口30μm的电铸筛,除此之外,进行与例1同样的处

理,得到二氧化硅颗粒分散液。

[0133] (例4)

[0134] 使用由湿式法制造的二氧化硅粉末4(AGC-Si-Tech Co.,Ltd.制:H-201、d50＝20μm)作为球状二氧化硅前体,使浆料通过开口40μm的电铸筛,除此之外,进行与例1同样的处理,得到二氧化硅颗粒分散液。

[0135] (例5)

[0136] 在250ml的塑料瓶中放入例4中得到的球状二氧化硅粉末100g、甲乙酮(MEK)43g、和0.10g的KBM-503(3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、信越化学工业株式会社制),用混合转子,以30rpm搅拌2小时。对得到的混合液,在80℃下加热1小时后,冷却,用湿式微粒化装置(SUGINO MACHINE LIMITED制的STAR BURST MINI、型号编号:HJP-25001),从φ0.1mm的喷嘴在加压压力100MPa下喷出,重复该操作3次。使得到的浆料通过开口10μm的电铸筛,得到固体成分70量%的二氧化硅颗粒分散液。

[0137] (例6)

[0138] 在250ml的塑料瓶中放入例4中得到的球状二氧化硅粉末100g、甲乙酮(MEK)43g、和0.10g的BYK(注册商标)-R606(多羟基羧酸酯、BYK株式会社制),用混合转子,以30rpm搅拌2小时。对得到的混合液,用湿式微粒化装置(SUGINO MACHINE LIMITED制的STAR BURST MINI、型号编号:HJP-25001),从φ0.1mm的喷嘴在加压压力100MPa下喷出,重复该操作3次。使得到的浆料通过开口10μm的电铸筛,得到固体成分70质量%的二氧化硅颗粒分散液。

[0139] (例7)

[0140] 例5中,将KBM-503变更为0.10g的KBM-103(三甲氧基苯基硅烷、信越化学工业株式会社制),除此之外,与例5同样地得到二氧化硅颗粒分散液。

[0141] (例8)

[0142] 使用由通过干式法制造的原料二氧化硅制造的球状二氧化硅粉末5(Denka Company Limited制:FB-5D)。在氧化铝坩埚中填充150g球状二氧化硅粉末5,在电炉内温度1300℃下进行1小时加热处理。加热处理后,冷却至室温,用玛瑙乳钵研碎,得到球状二氧化硅粉末。使用得到的球状二氧化硅粉末,与例1同样地得到二氧化硅颗粒分散液。

[0143] (例9)

[0144] 使用由通过VMC法制造的原料二氧化硅制造的球状二氧化硅粉末6(Admatechs公司制:SC-04),与例1同样地得到二氧化硅颗粒分散液。

[0145] (例10)

[0146] 直接使用例4中得到的球状二氧化硅粉末10g。

[0147] 需要说明的是,对于上述各例中制作的球状二氧化硅粉末,将通过以下测定比表面积、中值粒径、形成混炼物时的粘度和70质量%分散液的粘度而得到的结果示于表1。

[0148] 1.比表面积

[0149] 将球状二氧化硅颗粒在230℃下减压干燥完全去除水分,作为试样。对于该试样,用Micromeritics公司制的自动比表面积·细孔分布测定装置“TriStar II”,用氮气,根据多点BET法求出比表面积。

[0150] 2.中值粒径

[0151] 中值粒径使用激光衍射式的粒度分布测定装置(MicrotracBEL Corp.制

MT3300EXII)而测定。在装置内照射超声波60秒3次,由此,使球状二氧化硅颗粒分散并进行测定。测定进行进行2次,每次60秒,求出其平均值。

[0152] 3.混炼物的粘度

[0153] 将熟亚麻籽油(山桂产业株式会社制)6质量份与球状二氧化硅颗粒8质量份混合,使用作为自转公转式的搅拌机的脱泡搅拌机(泡取り練太郎)(THINKY CORPORATIO制),以2000rpm混炼3分钟,制作混炼物。用旋转式流变计,在剪切速度1s^{-1}下测定得到的混炼物30秒,求出30秒时刻下的粘度。需要说明的是,仅用熟亚麻籽油测得的粘度为46mPa·s。

[0154] 4.二氧化硅颗粒分散液的粘度

[0155] 在100ml的塑料瓶中放入球状二氧化硅颗粒42g和甲乙酮(MEK)18g(固体成分浓度70质量%),用混合转子,以30rpm搅拌2小时。对得到的混合液,用湿式微粒化装置(SUGINO MACHINE LIMITED制的STAR BURST MINI、型号编号:HJP-25001),从φ0.1mm的喷嘴在加压压力50MPa下喷出,重复该操作3次。将得到的浆料调整为25℃,用旋转式流变计(Anton paar公司制、模块化流变计PhysicaMCR-301),在剪切速度1rpm下测定其粘度30秒,求出得到的30秒时刻下的粘度。

[0156] <试验例2>

[0157] (评价样品A(树脂薄膜)的制作)

[0158] 用例1~9的二氧化硅颗粒分散液和例10的球状二氧化硅粉末制作树脂薄膜。

[0159] 边搅拌边使联苯型环氧树脂(环氧当量276、日本化药株式会社制"NC-3000")25质量份加热溶解于甲乙酮(MEK)13质量份。冷却直至室温后,向其中混合活性酯系固化剂(DIC株式会社制"HP8000-65T"、活性基团当量223、不挥发成分65质量%的甲苯溶液)32质量份,用脱泡搅拌机,以2000rpm混炼5分钟,混合作为固化促进剂的4-二甲基氨基吡啶(DMAP)0.9质量份、2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成工业株式会社制"2E4MZ")1.6质量份,用均质分散器,以2000rpm混合5分钟。向其中以成为90质量份的颗粒粉末的方式称量二氧化硅颗粒分散液或球状二氧化硅粉末并混合,用均质分散器,以2000rpm混合5分钟。

[0160] 接着,准备经脱模处理的透明的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(LINTEC公司制"PET5011 550"、厚度50μm)。用涂抹器,以干燥后的厚度成为40μm的方式,将得到的清漆涂覆在该PET薄膜的脱模处理面,在100℃的吉尔老化恒温箱内干燥10分钟后裁切,制作具备纵200mm×横200mm×厚度40μm的树脂薄膜的未固化物(B阶薄膜)的未固化层叠薄膜。

[0161] 将得到的未固化层叠薄膜在设定为190℃的吉尔老化恒温箱内加热90分钟,使树脂薄膜的未固化物固化,制作固化薄膜。

[0162] (评价样品B(层叠体)的制作)

[0163] (1)层压工序

[0164] 准备单面粗糙化铜箔(F0-WS、厚度18μm、表面粗糙度Rz=1.2μm、古河电气工业株式会社制)。用名机制作所社制"间歇式真空层压机MVLP-500-IIA",将上述中制作的未固化层叠薄膜以未固化树脂薄膜(B阶薄膜)的表面与铜箔粗糙化面对置的方式层压在该铜箔上,得到由铜箔/B阶薄膜/PET薄膜形成的层叠结构体。层压的条件设为:减压30秒,使气压为13hPa以下,之后在100℃和压力0.8MPa下加压30秒。

[0165] (2)薄膜剥离工序

[0166] 将层叠结构体的PET薄膜剥离。

[0167] (3)固化工序

[0168] 在内部的温度为180℃的吉尔老化恒温箱内放入层叠板30分钟,使B阶薄膜固化,形成绝缘层。

[0169] (评价)

[0170] 1.剥离强度的测定

[0171] 对于评价样品B,在铜箔侧以成为宽1cm的方式以条状形成切口。在90°剥离试验机上安装基板,用抓具抓起带切口的镀铜层的端部,剥离镀铜层20mm,测定剥离强度(N/cm)。

[0172] 2.涂膜的颗粒突起

[0173] 观察前述未固化层叠薄膜的外观,评价涂膜的颗粒突起。评价基准如以下所述。需要说明的是,将A、B评价判断为能实用。

[0174] 〔评价基准〕

[0175] A(良):无颗粒突起。

[0176] B(可):涂覆后可见微细的凹凸。

[0177] C(不可):涂覆时可见粗大颗粒附着所导致的条纹产生。

[0178] 将上述试验结果一并示于表1。

[0179] [表1]

[0180] 表1

[0181]

	比表面积	中值粒径	比表面积与中值粒径之积	混炼物的$1s^{-1}$下的粘度	分散液制作的有无	颗粒70质量%分散液的粘度	剥离强度	涂膜的颗粒突起
	m^2/g	um	$um\cdot m^2/g$	mPa·s		mPa·s	N/mm	
例1	1.3	3	3.9	3150	有	2,000	70	A
例2	0.6	5	3.0	2200	有	1,700	90	A
例3	0.4	8	3.2	320	有	1,200	100	A
例4	0.2	18	3.6	250	有	950	110	B
例5	0.2	18	3.6	3150	有	1,700	120	A
例6	0.2	18	3.6	3150	有	1,800	110	A
例7	0.2	18	3.6	3400	有	2,000	110	B
例8	2	4.7	9.4	18000	有	31,000	25	C
例9	4.5	1.5	6.8	11000	有	22,000	40	C
例10	0.2	18	3.6	3150	无	4,000	50	C

[0182] 根据表1可知,例1~7与例8~10相比,剥离强度高,粘接力强。另外,例1~7的涂膜的颗粒突起也良好,均适于实用。与此相对,例8~10的剥离强度低,还可见涂膜的颗粒突起。

[0183] 详细地且参照特定的实施方式对本发明进行了说明,但在不脱离本发明的主旨和范围的情况下加以各种变更、修改,对于本领域技术人员来说是显而易见的。本申请基于2022年5月9日申请的日本专利申请(特愿2022-077093),将其内容作为参照引入至此。