(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0008054
(43) 공개일자 2025년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/145 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08K 7/26 (2006.01) *C09D 17/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/145 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7036876
(22) 출원일자(국제) 2023년04월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/016364
(87) 국제공개번호 WO 2023/218949
국제공개일자 2023년11월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-077093 2022년05월09일 일본(JP)

(71) 출원인
에이지씨 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
에이지씨 에스아이테크 가부시키가이샤
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 와카마츠쿠 키타미나토마치13반1고
(72) 발명자
가모 히로미치
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고 에이지씨 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **실리카 입자 분산액**

(57) 요 약

본 발명은, 제막했을 때의 입자 일어남을 억제하고, 박리 강도를 높일 수 있는 실리카 입자 분산액을 제공한다.
본 발명의 실리카 입자 분산액은, 구상 실리카 입자와 용매를 포함하고, 상기 구상 실리카 입자의 메디안 직경 d50 이 0.5 ~ 20 ㎛ 이며, 상기 구상 실리카 입자의 비표면적 A (㎡/g) 와 상기 메디안 직경 d50 (㎛) 의 곱 A × d50 이 2.7 ~ 5.0 ㎛ · ㎡/g 이다.

(52) CPC특허분류
C08K 7/26 (2013.01)
C09D 17/00 (2013.01)
C01P 2004/32 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/22 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

구상 실리카 입자와 용매를 포함하고, 상기 구상 실리카 입자의 메디안 직경 d50 이 0.5 ~ 20 ㎛ 이며, 상기 구상 실리카 입자의 비표면적 A (㎡/g) 와 상기 메디안 직경 d50 (㎛) 의 곱 A × d50 이 2.7 ~ 5.0 ㎛ · ㎡/g 인 실리카 입자 분산액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 구상 실리카 입자는, 비표면적이 0.1 ~ 10 ㎡/g 인, 실리카 입자 분산액.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 구상 실리카 입자는, 하기 측정 방법에 의해 측정되는 점도가 5000 mPa · s 이하인, 실리카 입자 분산액.

(측정 방법)

상기 실리카 입자 분산액을 건조시켜 분말상의 구상 실리카 입자를 얻고, 얻어진 분말상의 구상 실리카 입자 8 질량부와 끓인 아마인유 6 질량부를 혼합하고, 2000 rpm 으로 3 분간 혼련하여 얻은 혼련물을, 회전식 레오미터로 전단 속도 1 s^{-1} 로 30 초 측정하고, 30 초 시점에서의 점도를 구한다.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 비닐기, 페닐기, 페닐아미노기, 탄소수 4 이상의 알킬기, 메타크릴기 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 기를 갖는 실란 화합물을 함유하는, 실리카 입자 분산액.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 유기 요변제를 함유하는, 실리카 입자 분산액.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매는, 물, 탄화수소류, 알코올류, 아세트산에스테르류, 케톤류, 셀로솔브류, 글리콜에테르류, 염화탄화수소류 및 극성 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 실리카 입자 분산액.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구상 실리카 입자의 고형분 농도를 70 질량% 로 했을 때의 25 ℃ 에 있어서의 상기 실리카 입자 분산액의 점도가 20 ~ 20000 mPa · s 인, 실리카 입자 분산액.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 실리카 입자 분산액을 포함하는 수지 조성물.

청구항 9

용매와, 메디안 직경 d50 이 0.5 ~ 20 ㎛ 이며, 비표면적 A (㎡/g) 와 상기 메디안 직경 d50 (㎛) 의 곱 A × d50 이 2.7 ~ 5.0 ㎛ · ㎡/g 인 구상 실리카 입자의 분말을 혼합하고, 혼합액을 분산 처리하고, 분급하여 구상

실리카 입자의 응집물을 제거하는, 실리카 입자 분산액의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 용매에 실리카 입자를 분산시킨 실리카 입자 분산액에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 실리카 입자는, 종래, 프린트 배선 기판이나 패키지 배선 기판 등의 전자 재료, 렌즈나 광학 필름 등의 광학 재료, 촉매나 촉매 담체 등의 기능 재료, 도료나 화장품 등의 안료 등의 다양한 용도에 이용되고 있다. 예를 들어, 실리카 입자의 저유전 특성을 이용하여 전자 기판에 이용하는 것이 이루어지고 있다.

[0003] 실리카 입자는, 건분의 상태로 사용하면 응집되기 쉽기 때문에, 사용 목적에 따라 물이나 수지 등의 용매에 분산시킨 분산액의 형태로 이용되고, 실리카 입자 분산액이나 그 실리카 입자 분산액을 포함하는 슬러리가 여러 가지 제안되어 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 입경이 100 ㎚ ~ 2000 ㎚ 이거나 또는 비표면적이 2 ㎡/g ~ 35 ㎡/g 이며, 200 ℃ 에서 가열했을 때에 생성되는 수분량이 표면적 1 ㎡ 당 40 ppm 이하이며, 비닐기, 페닐기, 페닐아미노기, 탄소수 4 이상의 알킬기, 메타크릴기, 또는 에폭시기를 갖는 실란 화합물로 표면 처리되어 있는 실리카 입자 재료인 전자 재료용 필러와, 수분을 실질적으로 함유하지 않는 액체 상태의 분산매를 갖는 전자 재료용 슬러리가 제안되어 있다.

[0005] 특허문헌 2 에는, 평균 입자경 (Dpa) 이 30 ~ 200 ㎚ 의 범위에 있는 실리카계 중공 미립자 (A) 와 평균 입자경 (Dpb) 이 5 ~ 80 ㎚ 의 범위에 있는 실리카중실 미립자 (B) 와 용매로 이루어지고, 실리카계 중공 미립자 (A) 의 농도 (CA) 가 고형분으로서 0.2 ~ 8 중량% 의 범위에 있고, 실리카 중실 미립자 (B) 의 농도 (CB) 가 고형분으로서 0.2 ~ 8 중량% 의 범위에 있고, 실리카계 중공 미립자 (A) 와 실리카 중실 미립자 (B) 의 중량비 (B/A) 가 0.25 ~ 4 에 있는 반사 방지막 형성용 도포액이 제안되어 있다.

[0006] 또, 특허문헌 3 에는, 평균 입자경이 5 ~ 40 ㎚ 이며, 또한 중공 입자 및 중실 입자의 합계 입자수에서 차지하는 중공 입자수의 비율 (중공 비율) 이 70 % 이상인 실리카계 입자를 포함하는 실리카계 입자의 분산액이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2020-097498호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2015-102666호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2018-123043호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 종래의 실리카 입자 분산액은 수지 조성물에 함유시켜 제막했을 때에 실리카 입자의 입자 일어남이 발생하기 쉽고, 박리 강도가 낮아져, 실리카 입자에 기대되는 효과가 얻어지기 어려운 경우가 있었다. 특히 저유전화를 목적으로 하여 사용하는 경우, 실리카 입자의 표면적을 작게 하거나 입경을 크게 하거나 하면 저유전화를 달성할 수 있지만, 입자끼리의 접지 면적이 커지기 때문에 박리 강도가 저하되기 쉬웠다.

[0009] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 제막했을 때의 입자 일어남을 억제하고, 박리 강도를 높일 수 있는 실리카 입자 분산액을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은, 하기 (1) ~ (9) 에 관한 것이다.

[0011] (1) 구상 실리카 입자와 용매를 포함하고, 상기 구상 실리카 입자의 메디안 직경 d50 이 0.5 ~ 20 ㎛ 이며, 상기 구상 실리카 입자의 비표면적 A (㎡/g) 와 상기 메디안 직경 d50 (㎛) 의 곱 A × d50 이 2.7 ~ 5.0 ㎛·㎡/g 인 실리카 입자 분산액.

[0012] (2) 상기 구상 실리카 입자는, 비표면적이 0.1 ~ 10 ㎡/g 인, 상기 (1) 에 기재된 실리카 입자 분산액.

[0013] (3) 상기 구상 실리카 입자는, 하기 측정 방법에 의해 측정되는 점도가 5000 mPa·s 이하인, 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 실리카 입자 분산액.

[0014] (측정 방법)

[0015] 상기 실리카 입자 분산액을 건조시켜 분말상의 구상 실리카 입자를 얻고, 얻어진 분말상의 구상 실리카 입자 8 질량부와 끓인 아마인유 6 질량부를 혼합하고, 2000 rpm 으로 3 분간 혼련하여 얻은 혼련물을, 회전식 레오미터로 전단 속도 1 s^{-1} 로 30 초 측정하고, 30 초 시점에서의 점도를 구한다.

[0016] (4) 추가로, 비닐기, 페닐기, 페닐아미노기, 탄소수 4 이상의 알킬기, 메타크릴기 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 기를 갖는 실란 화합물을 함유하는, 상기 (1) ~ (3) 중 어느 하나에 기재된 실리카 입자 분산액.

[0017] (5) 추가로, 유기 요변제를 함유하는, 상기 (1) ~ (4) 중 어느 하나에 기재된 실리카 입자 분산액.

[0018] (6) 상기 용매는, 물, 탄화수소류, 알코올류, 아세트산에스테르류, 케톤류, 셀로솔브류, 글리콜에테르류, 염화탄화수소류 및 극성 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 상기 (1) ~ (5) 중 어느 하나에 기재된 실리카 입자 분산액.

[0019] (7) 상기 구상 실리카 입자의 고형분 농도를 70 질량% 로 했을 때의 25 ℃ 에 있어서의 상기 실리카 입자 분산액의 점도가 20 ~ 20000 mPa·s 인, 상기 (1) ~ (6) 중 어느 하나에 기재된 실리카 입자 분산액.

[0020] (8) 상기 (1) ~ (7) 중 어느 하나에 기재된 실리카 입자 분산액을 포함하는 수지 조성물.

[0021] (9) 용매와, 메디안 직경 d50 이 0.5 ~ 20 ㎛ 이며, 비표면적 A (㎡/g) 와 상기 메디안 직경 d50 (㎛) 의 곱 A × d50 이 2.7 ~ 5.0 ㎛·㎡/g 인 구상 실리카 입자의 분말을 혼합하고, 혼합액을 분산 처리하고, 분급하여 구상 실리카 입자의 응집물을 제거하는, 실리카 입자 분산액의 제조 방법.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 실리카 입자 분산액은, 액 중에 구상 실리카 입자가 응집되는 일 없이 균일하게 분산되어 있으므로, 본 발명의 실리카 입자 분산액을 포함하는 수지 조성물을 제막했을 때의 입자 일어남을 억제할 수 있고, 또 박리 강도를 높일 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명에 대해 설명하지만, 이하의 설명에 있어서의 예시에 의해 본 발명은 한정되지 않는다. 또한, 본 명세서에 있어서, 수치 범위를 나타내는「~」는, 그 전후에 기재된 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 것을 의미한다.

[0024] 또, 본 명세서에 있어서,「질량」은「중량」과 동일한 의미이다.

[0025] <실리카 입자 분산액>

[0026] 본 발명의 실리카 입자 분산액은, 구상 실리카 입자와 용매를 포함하고, 구상 실리카 입자가 메디안 직경 d50 이 0.5 ~ 20 ㎛ 이며, 비표면적 A (㎡/g) 와 메디안 직경 d50 (㎛) 의 곱 A × d50 이 2.7 ~ 5.0 ㎛·㎡/g 인 것이다. 본 발명의 실리카 입자 분산액은, 상기 구상 실리카 입자가 응집되는 일 없이 균일하게 분산되어 있고, 분산액 중의 구상 실리카 입자의 분산 안정성이 향상되고, 수지 조성물에 함유시켜 제막했을 때의 입자 일어남을 억제할 수 있음과 함께, 박리 강도를 높일 수 있다.

[0027] (용매)

[0028] 실리카 입자 분산액의 분산매가 되는 용매는, 사용 목적에 따라 임의로 선택할 수 있고, 예를 들어, 물, 탄화수

소류, 알코올류, 아세트산에스테르류, 케톤류, 셀로솔브류, 글리콜에테르류, 염화탄화수소류, 극성 용매를 들 수 있다. 용매는, 이들로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하다.

[0029] 탄화수소류로는, 예를 들어, 톨루엔, 메틸시클로헥산, 노르말헵탄, m-자일렌 등을 들 수 있다. 알코올류로는, 예를 들어, 에탄올, 이소프로필알코올, 1-프로필알코올, 이소부틸알코올, 1-부탄올, 2-부탄올 등을 들 수 있다. 아세트산에스테르류로는, 예를 들어, 아세트산프로필, 아세트산이소부틸, 아세트산부틸 등을 들 수 있다. 케톤류로는, 예를 들어, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등을 들 수 있다. 셀로솔브류로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등을 들 수 있다. 글리콜에테르류로는, 예를 들어, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시프로필-2-아세테이트, 1-에톡시-2-프로판올, 3-에톡시프로피온산에틸 등을 들 수 있다. 염화탄화수소류로는, 예를 들어, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 등을 들 수 있다. 극성 용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈을 들 수 있다.

[0030] 용매는, 사용 목적의 분야에 따라 적절히 선택하면 된다. 예를 들어, 전자 기기의 배선 기판의 절연층에 사용하는 경우에는, 케톤류, 탄화수소류를 사용하는 것이 바람직하고, 구체적으로 메틸에틸케톤 (MEK), 톨루엔 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0031] 또, 본 발명의 실리카 입자 분산액을 경화성 조성물에 사용하는 경우에는, 액상의 주제나 경화제 자체를 용매에 사용해도 된다. 상기 주제로는, 예를 들어, 에폭시 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 페놀 수지, 오르토디비닐벤젠 수지 등을 들 수 있고, 경화제로는, 예를 들어, 폴리아민계 경화제, 산 무수물계 경화제, 페놀계 경화제, 활성 에스테르계 경화제, 과산화물 등을 들 수 있다.

[0032] 용매는, 실리카 입자 분산액 중, 15 ~ 90 질량% 의 범위에서 포함되는 것이 바람직하다. 용매의 함유량이 15 질량% 이상이면 구상 실리카 입자를 균일하게 분산시킬 수 있고, 또 분산액의 점도가 지나치게 높아지지 않아 취급이 용이하다. 또, 용매의 함유량이 90 질량% 이하이면 액상이기 때문에, 분산 상태인 채로 사용할 수 있다. 실리카 입자 분산액 중의 용매의 함유량은, 20 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 25 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 30 질량% 이상이 특히 바람직하고, 40 질량% 이상이 가장 바람직하고, 또, 85 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 80 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 75 질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0033] (구상 실리카 입자)

[0034] 구상 실리카 입자는, 중실 실리카로서, 메디안 직경 d50 이 0.5 ~ 20 ㎛ 이며, 비표면적 A (㎡/g) 와 메디안 직경 d50 (㎛) 의 곱 A × d50 이 2.7 ~ 5.0 ㎛·㎡/g (2.7≤A×d50(㎛·㎡/g)≤5.0) 의 범위에 있는 것이다.

[0035] 또한, 이하의 구상 실리카 입자의 물성은, 실리카 입자 분산액을 건조시켜 분말상의 실리카 입자를 얻은 것으로 확인할 수 있다.

[0036] 구상 실리카 입자의 메디안 직경 d50 이 상기 범위이면, 취급하기 쉬운 점도이며, 도공시에 입자 일어남이 발생하기 어렵기 때문에, 수지 조성물로서 사용했을 때에 수지 조성물의 박리 강도가 적정하게 유지된다. 또, 메디안 직경이 지나치게 커지면 입자 게이지의 값이 커지므로, 구상 실리카 입자를 함유시킨 수지 조성물을, 예를 들어, 시트로 제막할 때에는, 시트의 최소 두께가 두꺼워져 버린다. 따라서, 본 발명에서는, 구상 실리카 입자의 메디안 직경 d50 은, 0.5 ~ 20 ㎛ 의 범위로 한다. 메디안 직경 d50 은, 1 ㎛ 이상인 것이 바람직하고, 또 상한은, 10 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 5 ㎛ 이하가 보다 바람직하다.

[0037] 메디안 직경 d50 은, 레이저 회절식의 입도 분포 측정 장치 (예를 들어, 마이크로 트랙·벨 주식회사 제조「MT3300EXII」) 에 의해 구해진다.

[0038] 구상 실리카 입자의 비표면적 A 는, 0.1 ~ 10 ㎡/g 의 범위인 것이 바람직하다. 비표면적이 0.1 ㎡/g 이상이면, 구상 실리카 입자를 수지 조성물에 함유시켰을 때에, 수지와의 접점이 충분히 있으므로, 수지와의 친화성이 좋아지고, 또, 10 ㎡/g 이하이면 유전 정접을 작게 할 수 있고, 또, 수지 조성물에 대한 분산성이 향상된다.
비표면적 A 는, 8 ㎡/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 7 ㎡/g 이하가 더욱 바람직하고, 5 ㎡/g 이하가 특히 바람직하다. 또한, 비표면적 A 가 0.1 ㎡/g 미만인 것은, 실질적으로는 얻기가 어렵다.

[0039] 비표면적은, 비표면적·세공 분포 측정 장치 (예를 들어, 마이크로 트랙·벨 사 제조「BELSORP-miniII」, 마이크로메리틱사 제조「트라이스타 II」등) 를 사용한 질소 흡착법에 기초하는 BET 법에 의해 구한다.

[0040] 그리고, 구상 실리카 입자의 비표면적 A (㎡/g) 와 메디안 직경 d50 (㎛) 의 곱 A × d50 은 2.7 ~ 5.0 ㎛·㎡/g 이며, 바람직하게는 2.7 ~ 4.5 ㎛·㎡/g 이며, 보다 바람직하게는 2.7 ~ 4.0 ㎛·㎡/g 이다. A × d50 은 이론치가 2.7 [비표면적 = 6/(실리카의 진밀도 2.2 (g/㎥) × 메디안 직경 d50 (㎛)) 으로부터 도출] 이

며, 그 이하의 값은 현실적으로 달성 불가이다. A × d50 의 값이 5.0 ㎛ · ㎡/g 이하이면, 입경당 비표면적이 작아져, 유전 정접을 작게 할 수 있다.

[0041] 구상 실리카 입자의 진구도는, 0.75 ~ 1.0 인 것이 바람직하다. 진구도가 지나치게 낮아지면, 실리카 입자 분산액을 함유한 수지 조성물에 있어서 수지층 중의 실리카 입자가 접하는 부재와의 접지 면적이 감소하여 박리 강도가 저하되는 경우가 있기 때문에, 진구도는 0.75 이상인 것이 바람직하다.

[0042] 진구도는, 주사형 전자 현미경 (SEM) 에 의해 사진 촬영하여 얻어지는 사진 투영도에 있어서의 임의의 100 개의 입자에 대해, 각각의 최대 직경 (DL) 과, 이것과 직교하는 단경 (DS) 을 측정하고, 최대 직경 (DL) 에 대한 최소 직경 (DS) 의 비 (DS/DL) 를 산출한 평균치로 나타낼 수 있다.

[0043] 분산성 등의 관점에서, 진구도는, 0.90 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.93 이상이 더욱 바람직하고, 1.0 에 가까울수록 바람직하다.

[0044] 구상 실리카 입자는, 하기 측정 방법에 의해 측정되는 점도가 5000 mPa · s 이하가 되는 것이 바람직하다.

[0045] (측정 방법)

[0046] 실리카 입자 분산액을 건조시켜 분말상의 구상 실리카 입자를 얻고, 얻어진 분말상의 구상 실리카 입자 8 질량부와 끓인 아마인유 6 질량부를 혼합하고, 2000 rpm 으로 3 분간 혼련하여 얻은 혼련물을, 회전식 레오미터로 전단 속도 1 s^{-1} 로 30 초 측정하고, 30 초 시점에서의 점도를 구한다.

[0047] 상기 측정 방법에 의해 구한 혼련물의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 5000 mPa · s 이하이면, 실리카 입자가 치밀하다고 할 수 있고, 수지 조성물로 했을 때의 박리 강도를 향상시킬 수 있다. 또, 구상 실리카 입자를 포함하는 수지 조성물의 성형 · 성막시에 첨가하는 용제량을 저감시킬 수 있고, 건조 속도를 빠르게 할 수 있어 생산성을 향상시킬 수 있다. 또, 실리카 입자의 입경에 따른 비표면적이 커지면, 수지 조성물에 첨가했을 때에 점도가 상승하기 쉬워지지만, 구상 실리카 입자는, 비표면적이 작기 때문에 수지 조성물의 점도 상승을 억제할 수 있다. 혼련물의 점도는, 4000 mPa · s 이하인 것이 보다 바람직하고, 3500 mPa · s 이하가 더욱 바람직하다.

[0048] 상기 혼련물의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도는, 낮을수록 수지 조성물의 도공성이 향상되고, 생산성이 향상되기 때문에 하한치는 특별히 한정되지 않는다.

[0049] 구상 실리카 입자는, 분말에서의 유전 정접이, 주파수 1 GHz 에 있어서 0.0020 이하인 것이 바람직하고, 0.0010 이하가 보다 바람직하고, 0.0008 이하가 더욱 바람직하다. 특히 분체의 유전 정접이나 유전율의 측정에 있어서, 주파수 10 GHz 이상에서는 샘플 스페이스가 작아져 측정 정밀도가 악화되므로, 본 발명에서는 주파수 1 GHz 에서의 측정치를 채용한다. 구상 실리카 입자의 주파수 1 GHz 에서의 유전 정접이 0.0020 이하이면, 우수한 유전 손실 억제 효과가 얻어지므로, 고주파 특성이 향상된 기판이나 시트가 얻어진다. 유전 정접이 작을수록, 회로의 전송 손실이 억제되기 때문에, 하한치는 특별히 한정되지 않는다.

[0050] 유전 정접은, 전용의 장치 (예를 들어, 키컴 주식회사 제조「벡터 네트워크 애널라이저 E5063A」) 를 사용하고, 섭동 방식 공진기법으로 측정할 수 있다.

[0051] 구상 실리카 입자의 표면의 고립 실란올기에서 유래하는 3746 cm^{-1} 부근의 IR 피크 강도는, 0.1 이하인 것이 바람직하고, 0.08 이하가 보다 바람직하고, 0.06 이하가 더욱 바람직하다. 고립 실란올기란, 실리카 입자에 흡착된 물 등과 결합되어 있지 않은 실란올 (Si-OH) 기이다. 실리카 입자 표면의 고립 실란올 (Si-OH) 기의 양은 IR 측정에 의해 얻어진다. 구체적으로는, IR 스펙트럼을 800 cm^{-1} 로 규격화하고, 3800 cm^{-1} 로 베이스라인을 맞춘 후, 3746 cm^{-1} 부근의 Si-OH 피크 강도의 상대치를 구한다. 입자 표면의 고립 실란올기가 많으면 수지에 혼합한 부재를 전자 용도에 사용하는 경우, 유전 손실이 커지는 경향이 있지만, 입자 표면의 고립 실란올기에서 유래하는 3746 cm^{-1} 부근의 IR 피크 강도가 0.1 이하이면, 유전 손실을 저감할 수 있다.

[0052] 또, 구상 실리카 입자의 표면의 결합 실란올기에서 유래하는 3300 ~ 3700 cm^{-1} 에 있는 최대 IR 피크 강도는, 0.2 이하인 것이 바람직하고, 0.17 이하가 보다 바람직하고, 0.15 이하가 더욱 바람직하다. 결합 실란올기란, 실리카 입자에 흡착된 물이나, 실리카 표면의 실란올 등과 결합되어 있는 실란올 (Si-OH) 기이다. 실리카 입자 표면의 결합 실란올 (Si-OH) 기의 양은 IR 측정에 의해 얻어진다. 구체적으로는, IR 스펙트럼을

800 cm^{-1} 로 규격화하고, 3800 cm^{-1} 로 베이스 라인을 맞춘 후, 3300 ~ 3700 cm^{-1} 에 있는 중의 최대 피크로부터, 결합 Si-OH 피크 강도의 상대치를 구한다. 입자 표면의 결합 실란올기가 많으면 수지에 혼합한 부재를 전자 용도에 사용하는 경우, 유전 손실이 커지는 경향이 있지만, 입자 표면의 결합 실란올기에서 유래하는, 3300 ~ 3700 cm^{-1} 에 있는 최대 IR 피크 강도가 0.2 이하이면, 유전 손실을 저감할 수 있다.

[0053] 구상 실리카 입자는, 무공질 입자인 것이 바람직하다. 다공질 입자이면, 흡유량이 커져, 수지 중에서의 점도가 상승되어 버림과 함께, 표면적이 증가하고, 실리카 입자 표면의 실란올 (Si-OH) 기의 양이 증가하여, 유전 정접이 악화되는 경향이 있다. 구체적으로는, 흡유량이 100 ml/100 g 이하인 것이 바람직하고, 70 ml/100 g 이하인 것이 보다 바람직하고, 50 ml/100 g 이하인 것이 가장 바람직하다. 하한치는 특별히 한정되지 않지만, 흡유량을 20 ml/100 g 이하로 하는 것은 실질적으로 곤란하다.

[0054] 구상 실리카 입자는, 티탄 (Ti) 을 30 ~ 1500 ppm 의 범위에서 포함하는 것이 바람직하고, 100 ~ 1000 ppm 이 보다 바람직하고, 100 ~ 500 ppm 이 더욱 바람직하다.

[0055] Ti 는, 구상 실리카 입자의 제조에 있어서 임의로 함유시키는 성분이다. 구상 실리카 입자의 제조시에 있어서, 실리카 입자의 균열에 의해 미분이 발생되어 버리면, 미분이 모입자 표면에 부착되어 버려, 입자의 비표면적이 증대되어 버린다. 구상 실리카 입자의 제조시에 Ti 를 포함시킴으로써, 소성시에 열단속하기 쉬워진다. 이로써 소성 후의 후처리시에 있어서 균열되기 어려워지기 때문에, 미분의 발생을 억제할 수 있고, 실리카의 모입자 표면에 부착하는 부착 입자를 적게 할 수 있어, 따라서 비표면적의 증대를 억제할 수 있다. Ti 를 30 ppm 이상 포함함으로써 소성시에 열단속하기 쉽기 때문에 균열에 의한 미분의 발생을 억제할 수 있고, Ti 함유량이 1500 ppm 이하이면, 상기 효과가 얻어짐과 함께 실란올기량의 증가를 억제하고, 유전 정접의 악화를 억제할 수 있다.

[0056] 구상 실리카 입자는, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에 있어서, 티탄 (Ti) 이외의 불순물 원소를 포함하고 있어도 된다. 불순물 원소로는, Ti 외에, 예를 들어, Na, K, Mg, Ca, Al, Fe 등을 들 수 있다.

[0057] 불순물 원소 중 알칼리 금속과 알칼리 토금속의 함유량은, 총합이 2000 ppm 이하인 것이 바람직하고, 1000 ppm 이하가 보다 바람직하고, 200 ppm 이하가 더욱 바람직하다.

[0058] 구상 실리카 입자는 실란 커플링제에 의해 처리되어 있어도 된다.

[0059] 구상 실리카 입자의 표면이 실란 커플링제에 의해 처리되어 있음으로써, 표면의 실란올기의 잔존량이 적어져, 표면이 소수화되고, 수분 흡착을 억제하여 유전 손실을 향상시킬 수 있음과 함께, 수지 조성물로 할 때에, 수지와의 친화성이 향상되어, 분산성이나, 수지 제막 후의 강도가 향상된다.

[0060] 표면 처리의 조건에는 특별히 제한은 없고, 일반적인 표면 처리 조건이어도 되고, 습식 처리법이나 건식 처리법을 이용할 수 있다. 균일한 처리를 실시하는 관점에서, 습식 처리법이 바람직하다.

[0061] 실란 커플링제의 종류로는, 아미노실란계 커플링제, 에폭시실란계 커플링제, 메르캅토실란계 커플링제, 실란계 커플링제, 오르가노실라잔 화합물 등을 들 수 있다. 실란 커플링제는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0062] 구체적으로, 실란 커플링제로는, 아미노프로필메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란, 우레이도프로필트리에톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-2(아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노실란계 커플링제, 글리시독시프로필트리메톡시실란, 글리시독시프로필트리에톡시실란, 글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 글리시딜부틸트리메톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시실란계 커플링제, 메르캅토프로필트리메톡시실란, 메르캅토프로필트리에톡시실란 등의 메르캅토실란계 커플링제, 메틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메타크록시프로필트리메톡시실란, 이미다졸실란, 트리아진실란 등의 실란계 커플링제, $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCl_3$, $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$, $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$, $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCl_3$, $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3CH_2CH_2SiCl_3$, $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $C_7F_{15}CONHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $C_8F_{17}CO_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, C_8F_{17}-O-$CF(CF_3)CF_2$-O-$C_3H_6SiCl_3$, C_3F_7-O-$(CF(CF_3)CF_2$-O$)_2$-$CF(CF_3)CONH$-$(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 등의 불소 함유 실란 커플링제, 헥사메틸디실라잔, 헥사페닐디실라잔, 트리실라잔, 시클로트리실라잔, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸시클로트리실라잔 등의 오르가노실라잔 화합물 등을 들 수 있다.

[0063] 실란 커플링제의 부착량으로는, 구상 실리카 입자 100 질량부에 대해, 0.01 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.02 질량부 이상이 보다 바람직하고, 0.10 질량부 이상이 더욱 바람직하고, 또, 5 질량부 이하가 보다 바람직하고, 2 질량부 이하가 더욱 바람직하다.

[0064] 구상 실리카 입자의 표면이 실란 커플링제로 처리되어 있는 것은 IR 에 의한 실란 커플링제의 치환기에 의한 피크의 검출에 의해 확인할 수 있다. 또, 실란 커플링제의 부착량은, 탄소량에 의해 측정할 수 있다.

[0065] 구상 실리카 입자는, 실리카 입자 분산액 중, 10 ~ 85 질량% 의 범위에서 포함되는 것이 바람직하다. 구상 실리카 입자의 함유량이 10 질량% 이상이면 수지 조성물에 첨가하는 실리카 입자 분산액의 양이 적은 양으로 원하는 박리 강도를 부여할 수 있고, 85 질량% 이하이면 분산액의 점도가 지나치게 높아지지 않고, 취급하기 쉽다. 실리카 입자 분산액 중의 구상 실리카 입자의 함유량은, 15 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 25 질량% 이상이 특히 바람직하고, 또, 80 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 75 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 70 질량% 이하가 특히 바람직하고, 60 질량% 이하가 가장 바람직하다.

[0066] (실란 화합물)

[0067] 본 발명의 실리카 입자 분산액에는, 비닐기, 페닐기, 페닐아미노기, 탄소수 4 이상의 알킬기, 메타크릴기 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 기를 갖는 실란 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 실란 화합물을 함유함으로써 실리카 입자 분산액을 수지 조성물에 함유시켰을 때에, 수지에 구상 실리카 입자의 표면이 친화되므로, 보다 수지 조성물의 박리 강도를 높일 수 있다. 또한, 구상 실리카 입자가 실란 커플링제로 처리되어 있을 때에는 실란 화합물을 반드시 첨가할 필요는 없다.

[0068] 상기 실란 화합물로는, 예를 들어, 비닐실란, 페닐실란, 페닐아미노실란, 헥실실란, 데실실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 아미노프로필실란 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 그 중에서도, 수지와의 상호 작용의 관점에서, 비닐기, 페닐기, 메타크릴기, 에폭시기 또는 페닐아미노기를 포함하는 실란 화합물이 바람직하고, 비닐기, 페닐기, 메타크릴기 또는 페닐아미노기를 포함하는 실란 화합물이 보다 바람직하고, 페닐기 또는 메타크릴기를 포함하는 실란 화합물이 더욱 바람직하다. 이 경우, 후술하는 혼련물이나 본 발명의 실리카 입자 분산액에 있어서의 실리카 입자의 분산성이 향상되고, 그 점도와, 그로부터 형성되는 성형물의 박리 강도가 특히 밸런스를 유지하기 쉽다.

[0069] 실란 화합물은, 실리카 입자 분산액 중, 0.01 ~ 5 질량% 의 범위에서 포함되는 것이 바람직하다. 실란 화합물의 함유량이 0.01 질량% 이상이면, 실리카 입자 분산액을 수지 조성물에 함유시켰을 때에 구상 실리카 입자와 수지의 상용성을 높여, 수지 조성물의 박리 강도를 높일 수 있고, 5 질량% 이하이면 조성물 중에 대한 잔류를 억제하여, 수지 조성물 물성에 대한 영향을 저감할 수 있다. 실리카 입자 분산액 중의 실란 화합물의 함유량은, 0.02 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.04 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.05 질량% 이상이 특히 바람직하고, 또 4 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3 질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0070] (유기 요변제)

[0071] 본 발명의 실리카 입자 분산액에는, 추가로 유기 요변제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0072] 유기 요변제는, 실리카 입자 분산액 및 실리카 입자 분산액을 함유하는 수지 조성물이나 슬러리 중에서의 구상 실리카 입자의 응집·침전 억제를 위해, 및 수지 조성물이나 슬러리의 경화물에 대한 플럭스의 젖음성 향상을 위해 첨가된다.

[0073] 유기 요변제로는, 예를 들어, 식물유 지방산과 아민으로부터 합성되는 지방산아미드류 (아마이드 왁스계) ; 지방산에스테르류, 폴리에테르류, 황산화유, 고급 알코올술페이트 등의 계면 활성제계 ; 폴리카르복실산에스테르류 ; 폴리카르복실산아미드류 ; 우레아 변성 화합물이 포함되지만, 피마자유 왁스로 불리는 수소 첨가 피마자유계의 것, 및 폴리에틸렌을 산화 처리하고, 극성기를 도입한 왁스인 산화폴리에틸렌계의 것은 포함되지 않는다.
유기 요변제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0074] 유기 요변제는 시판품으로서 입수할 수 있고, 예를 들어, BYK (등록상표) -R606, BYK (등록상표) -405, BYK (등록상표) -R605, BYK (등록상표) -R607, BYK (등록상표) -410, BYK (등록상표) -411, BYK (등록상표) -415, BYK (등록상표) -430, BYK (등록상표) -431, BYK (등록상표) -7410ET, BYK (등록상표) -7411ES (이상, 빅케미·재팬사 제조), 탈렌 1450, 탈렌 2000, 탈렌 2200A, 탈렌 7200-20, 탈렌 8200-20, 탈렌 8300-20, 탈렌 8700-20, 탈렌 BA-600, 플로논 SH-290, 플로논 SH-295S, 플로논 SH-350, 플로논 HR-2, 플로논 HR-4AF (이상, 쿄에이샤

화학사 제조) 를 들 수 있다.

[0075] 유기 요변제는, 실리카 입자 분산액 중, 0.01 ~ 5 질량% 의 범위에서 포함되는 것이 바람직하다. 유기 요변제의 함유량이 0.01 질량% 이상이면 분산액 중에서 구상 실리카 입자의 응집이 억제되고, 실리카 입자 분산액을 수지 조성물에 함유시켰을 때에, 구상 실리카 입자간에 수지가 고이는 것을 억제할 수 있다. 이로써 수지 조성물의 박리 강도를 높일 수 있다. 또, 유기 요변제의 함유량이 5 질량% 이하이면 조성물 중에 대한 잔류를 억제하여, 수지 조성물 물성에 대한 영향을 저감할 수 있다. 실리카 입자 분산액 중의 유기 요변제의 함유량은, 0.02 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.04 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.05 질량% 이상이 특히 바람직하고, 또 4 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 2.5 질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0076] 본 발명의 실리카 입자 분산액은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서, 그 밖의 임의의 성분을 포함해도 된다. 임의 성분으로는, 예를 들어, 알루미나 등의 다른 무기 필러, 경화 조성물 등을 들 수 있다.

[0077] (실리카 입자 분산액의 물성)

[0078] 본 발명의 실리카 입자 분산액은, 구상 실리카 입자의 고형분 농도를 70 질량% 로 했을 때의 25 ℃ 에 있어서의 실리카 입자 분산액의 점도가 20 ~ 20000 mPa·s 인 것이 바람직하다.

[0079] 구상 실리카 입자의 고형분 농도가 50 질량% 인 실리카 입자 분산액의 25 ℃ 에 있어서의 점도가 20 mPa·s 이상이면 실리카의 침강 (부상) 분리를 방지할 수 있고, 20000 mPa·s 이하이면 실리카의 분산 상태를 유지한 채로 사용할 수 있다. 상기 점도는, 50 mPa·s 이상인 것이 보다 바람직하고, 75 mPa·s 이상이 더욱 바람직하고, 100 mPa·s 이상이 특히 바람직하고, 500 mPa·s 이상이 가장 바람직하다. 또 15000 mPa·s 이하인 것이 보다 바람직하고, 12000 mPa·s 이하가 더욱 바람직하고, 10000 mPa·s 이하가 특히 바람직하다.

[0080] <실리카 입자 분산액의 제조 방법>

[0081] 본 발명의 실리카 입자 분산액은, 용매에 구상 실리카 입자의 분말을 분산시켜 얻어진다. 구상 실리카 입자는 제조에 의해 얻어도 되고, 시판되는 구상 실리카 입자를 사용해도 된다.

[0082] 이하에, 구상 실리카 입자의 제조 방법과 그것을 사용한 실리카 입자 분산액의 제조 방법을 설명한다.

[0083] (구상 실리카 입자의 제조 방법)

[0084] 구상 실리카 입자의 제조 방법으로는, 습식법에 의해 구상의 실리카 전구체를 형성하고, 이 전구체로부터 구상 실리카 입자를 얻는 방법을 들 수 있다. 습식법이란, 실리카원으로서 액체의 것을 이용하고, 이것을 겔화시킴으로써 구상 실리카 입자의 원료를 얻는 공정을 포함하는 방식을 가리킨다. 습식법을 사용함으로써, 구상의 실리카 입자를 형성할 수 있으므로, 분쇄 등에 의해 입자의 형상을 조절할 필요가 없고, 결과, 비표면적이 작은 입자가 얻어진다. 또, 습식법은, 평균 입자경에 대해 대폭 작은 입자가 생성되기 어렵고, 소성 후에 비표면적이 작아지기 쉬운 경향이 있다. 또, 습식법에서는, 실리카원의 불순물을 조정함으로써, 티탄 등의 불순물 원소의 양을 조정할 수 있고, 또한 전술한 불순물 원소를, 입자 중에 균일하게 분산시킨 상태로 할 수 있다.

[0085] 습식법으로는, 예를 들어, 분무법, 에멀션·겔화법 등을 들 수 있다. 에멀션·겔화법으로는, 예를 들어, 실리카 전구체를 포함하는 분산상과 연속상을 유화하고, 얻어진 에멀션을 겔화하여 구상의 실리카 전구체를 얻는다. 유화 방법으로는, 실리카 전구체를 포함하는 분산상을 연속상에 미소 구멍부 또는 다공질막을 개재하여 공급하여 에멀션을 제작하는 방법이 바람직하다. 이로써, 균일한 액적 직경의 에멀션을 제작하여, 결과적으로 균일한 입자경의 구상 실리카가 얻어진다. 이와 같은 유화 방법으로는, 마이크로 믹서법이나 막유화법이 이용된다. 예를 들어, 마이크로 믹서법은 국제 공개 제2013/062105호에 개시되어 있다.

[0086] 습식법으로 얻어진 구상의 실리카 전구체의 세공 용적은, 0.3 ~ 2.2 ml/g 인 것이 바람직하다. 실리카 전구체의 세공 용적이 0.3 ml/g 이상이면, 소성시에 실리카 입자가 충분히 수축하여, 비표면적을 작게 할 수 있다. 실리카 전구체의 세공 용적은, 0.3 ml/g 이상이 바람직하고, 0.6 ml/g 이상이 보다 바람직하고, 0.7 ml/g 이상이 더욱 바람직하다. 또, 실리카 전구체의 세공 용적이 2.2 ml/g 이하이면, 소성 전의 주입 부피 밀도가 지나치게 커지는 것을 억제하여, 생산성을 향상시킬 수 있다. 실리카 전구체의 세공 용적은, 2.2 ml/g 이하가 바람직하고, 1.8 ml/g 이하가 보다 바람직하고, 1.5 ml/g 이하가 가장 바람직하다.

[0087] 세공 용적은, 비표면적·세공 분포 측정 장치 (예를 들어, 마이크로 트랙·벨사 제조「BELSORP-miniII」, 마이

크로메리틱사 제조「트라이스타 II」등) 를 사용한 질소 흡착법에 기초하는 BJH 법에 의해 구한다.

[0088] 습식법으로 얻어진 실리카 전구체의 강열 감량은, 5.0 ~ 15.0 질량% 인 것이 바람직하다. 강열 감량은, 실리카 전구체에 부착되어 있는 부착 물과, 실리카 전구체에 포함되는 실란올기의 축합에 의해 발생하는 물의 총합으로 되어 있고, 실리카 전구체가 적당한 실란올기를 가짐으로써, 소성시에 축합이 진행되어, 실란올기가 저감되기 쉬워진다. 강열 감량이 지나치게 많으면, 소성시의 수율이 저하되어, 생산성이 악화되는 점에서, 실리카 전구체의 강열 감량은, 15.0 질량% 이하가 바람직하고, 13.0 질량% 이하가 보다 바람직하고, 12.0 질량% 이하가 가장 바람직하다. 강열 감량이 지나치게 적으면, 소성시에 실란올기가 남기 쉬워지기 때문에, 실리카 전구체의 강열 감량은, 5.0 질량% 이상이 바람직하고, 6.0 질량% 이상이 보다 바람직하고, 7.0 질량% 이상이 가장 바람직하다.

[0089] 여기서, 강열 감량은, JIS K 0067 에 준거하여, 실리카 전구체 1 g 을, 850 ℃ 에서 0.5 시간 가열 건조시켰을 때의 질량 감량으로서 구한다.

[0090] 구상 실리카 입자는, 상기 구상 실리카 전구체를 열처리함으로써 얻어진다. 열처리에서는, 구상 실리카 입자를 소체하고, 셀의 치밀화를 실시함과 함께, 표면의 실란올기량을 저감하여, 유전 정접을 저하시킨다. 열처리의 온도는, 700 ℃ 이상이 바람직하고, 800 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 900 ℃ 이상이 가장 바람직하다. 또, 온도가 지나치게 높아지면, 입자가 응집되기 쉬워져, 수지 조성물 중에서의 입자 게이지가 커지기 때문에, 1600 ℃ 이하가 바람직하고, 1500 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 1400 ℃ 이하가 가장 바람직하다. 즉, 700 ~ 1600 ℃ 의 범위에서 열처리하는 것이 바람직하다.

[0091] 상기 열처리의 방식은, 특별히 한정되지 않지만, 정치 방식에 의한 열처리, 로터리 킬른 방식에 의한 열처리, 분무 연소에 의한 열처리 등의 방식을 들 수 있다.

[0092] 상기 공정에 의해 얻어진 구상 실리카 입자는, 건조나 소성의 공정에 의해 응집되어 있는 경우가 있기 때문에, 취급하기 쉬운 응집 직경으로 하기 위해서 해쇄해도 되지만, 본 발명에서는 그대로 용매와 혼합하여 실리카 입자 분산액이 얻어진다.

[0093] 해쇄의 방법으로는, 예를 들어, 유발을 사용하는 방법, 건식 혹은 습식의 볼 밀을 사용하는 방법, 진탕식 체를 사용하는 방법, 핀 밀, 커터 밀, 해머 밀, 나이프 밀, 롤러 밀, 제트 밀 등의 해쇄기를 사용하는 방법 등이 있다.

[0094] 이와 같이 하여 본 발명의 실리카 입자 분산액에 사용하는 상기한 구상 실리카 입자가 얻어진다.

[0095] (실리카 입자 분산액의 조제)

[0096] 얻어진 구상 실리카 입자는, 용매와 혼합하여, 실리카 입자 분산액을 얻는다. 본 발명의 실리카 입자 분산액의 제조 방법에서는, 용매와 구상 실리카 입자의 분말을 혼합하고, 혼합액을 분산 처리하고, 분급하여 구상 실리카 입자의 응집물을 제거하는 것을 포함한다. 구상 실리카 입자는, 메디안 직경 d50 이 0.5 ~ 20 ㎛ 이며, 비표면적 A (㎡/g) 와 메디안 직경 d50 (㎛) 의 곱 A × d50 이 2.7 ~ 5.0 ㎛·㎡/g 인 것을 사용한다. 용매의 종류나 사용량, 구상 실리카 입자의 다른 물성은 전술한 바와 같다.

[0097] 구상 실리카 입자의 분말은, 실리카 입자 분산액 중에 10 ~ 85 질량% 의 비율로 혼합하는 것이 바람직하다. 구상 실리카 입자의 비율이 지나치게 적으면 후의 농축 공정의 생산성이 떨어지고, 또 지나치게 많으면 실리카 입자 분산액의 점도가 지나치게 높아져서 분산 처리의 생산성이 떨어지는 경우가 있으므로, 10 ~ 85 질량% 의 범위가 바람직하다. 구상 실리카 입자의 사용량은, 15 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 25 질량% 이상이 특히 바람직하고, 또, 80 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 75 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 70 질량% 이하가 특히 바람직하고, 60 질량% 이하가 가장 바람직하다.

[0098] 용매와 구상 실리카 입자를 포함하는 혼합액의 분산 처리는, 안료 분산 등에서 사용되는 분산 장치를 사용할 수 있다. 예를 들어, 디스퍼, 호모 믹서, 플래너터리 믹서 등의 믹서류, 호모게나이저 (엠·테크닉사 제조「크레아 믹스」, PRIMIX 사「필 믹스」등, 실버슨사 제조「아브라 믹스」등) 류, 페인트 컨디셔너 (레드 데빌사 제조), 콜로이드 밀 (PUC 사 제조「PUC 콜로이드 밀」, IKA 사 제조「콜로이드 밀 MK」) 류, 콘 밀 (IKA 사 제조「콘 밀 MKO」등), 볼 밀, 샌드 밀 (신마루 엔타프라이제스사 제조「다이노 밀」등), 아트라이터, 펄 밀 (아이리히사 제조「DCP 밀」등), 코볼 밀 등의 미디어형 분산기, 습식 제트 밀 (지나스사 제조「지나스 PY」, 스기노 머신사 제조「스타 버스트」, 나노마이저사 제조「나노마이저」등), 엠·테크닉사 제조「크레아 SS-5」, 나라 기계사 제조「MICROS」등의 미디어리스 분산기, 그 밖의 롤 밀, 니더 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 분쇄

미디어 (볼, 비드 등) 를 이용하지 않는 것이 바람직하다. 분쇄 미디어를 사용하면 마모된 미디어의 컨태미네이션이 우려되기 때문이다. 구체적으로는, 습식 제트 밀 (지나스사 제조「지나스 PY」, 스기노 머신사 제조「스타 버스트」, 나노마이저사 제조「나노마이저」등), 엠·테크닉사 제조「크레아 SS-5」, 나라 기계 사 제조「MICROS」등의 미디어리스 분산기가 바람직하다.

[0099] 또, 분산 처리시의 온도는, 0 ~ 100 ℃ 에서 실시하는 것이 바람직하다. 여기서 분산 처리시의 온도는, 처리 전후의 온도 범위를 가리킨다. 상기 온도 범위에서 분산 처리함으로써 용매의 점도가 적당히 유지되고, 생산성이 유지되고, 또 용매의 증발을 억제하여 고형분을 용이하게 제어할 수 있다. 처리 온도는, 5 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 ℃ 이상이 더욱 바람직하고, 또, 90 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 80 ℃ 이하가 더욱 바람직하다.

[0100] 분산 처리의 시간으로는, 입자 파괴가 진행되지 않도록 사용하는 분산 장치에 따라 적절히 설정하면 되지만, 0.5 ~ 60 분으로 실시하는 것이 바람직하고, 0.5 ~ 10 분이 보다 바람직하고, 0.5 ~ 5 분이 더욱 바람직하다.

[0101] 그 후, 분산 처리에서도 다 분산되지 않고 남은 구상 실리카 입자의 응집물을 습식 분급한다. 습식 분급은 체나 원심력에 의한 분급 등을 들 수 있다. 체를 사용하는 경우, 눈금 간격 100 ㎛ 이하의 체에 의해 분급하는 것이 바람직하다. 체로는, 예를 들어, 전주 (電鑄) 체와 같은 치밀한 격자상의 구조를 가지는 금속을 사용하는 것이 바람직하다.

[0102] 체의 눈금 간격은 100 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 75 ㎛ 이하가 보다 바람직하고, 50 ㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 35 ㎛ 이하가 특히 바람직하다. 또, 체의 눈금 간격의 하한은, 0.2 ㎛ 이상인 것이 바람직하고, 0.5 ㎛ 이상이 보다 바람직하고, 1 ㎛ 이상이 더욱 바람직하다. 즉, 체의 눈금 간격은 0.2 ~ 100 ㎛ 의 범위가 바람직하다.

[0103] 그 후, 필요에 따라 희석 혹은 농축시켜, 적당한 농도로 조정해도 된다. 농축의 방법으로는, 기화 농축, 고액 분리 등을 들 수 있다.

[0104] 또한, 본 발명의 실리카 입자 분산액의 제조 방법에서는, 용매와 구상 실리카 입자의 혼합액에 실란 커플링제를 첨가해도 된다. 실란 커플링제로는 전술한 실란 커플링제가 예시된다.

[0105] <수지 조성물>

[0106] 본 발명의 실리카 입자 분산액은, 수지와 혼합하여, 수지 조성물로서 이용할 수 있다. 수지 조성물 중, 구상 실리카 입자를 5 ~ 70 질량% 의 범위에서 포함하는 것이 바람직하고, 10 ~ 50 질량% 가 보다 바람직하다.

[0107] 수지로는, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 불포화 폴리에스테르, 불소 수지, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드 등의 폴리아미드 ; 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 ; 폴리페닐렌술파이드, 방향족 폴리에스테르, 폴리술폰, 액정 폴리머, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 말레이미드 변성 수지, ABS 수지, AAS (아크릴로니트릴-아크릴 고무·스티렌) 수지, AES (아크릴로니트릴·에틸렌·프로필렌·디엔 고무-스티렌) 수지, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체 (PFA), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (FEP), 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체 (ETFE) 의 1 종 또는 2 종 이상 등을 사용할 수 있다. 수지 조성물에 있어서의 유전 정접은 수지의 특성에도 의존하므로, 이들을 고려하여 사용할 수지를 선택하면 된다.

[0108] 수지 조성물에는, 상기 수지나 매체 이외에 임의의 성분을 포함하고 있어도 된다. 임의의 성분으로는, 예를 들어, 분산 보조제, 계면 활성제, 실리카 이외의 필러 등을 들 수 있다.

[0109] 또한, 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 수지 필름을 제작했을 때, 그 유전 정접이, 주파수 10 GHz 에 있어서 0.012 이하인 것이 바람직하고, 0.010 이하가 보다 바람직하고, 0.009 이하가 더욱 바람직하다. 수지 필름의 주파수 10 GHz 에서의 유전 정접이 0.012 이하이면, 전기 특성이 우수하므로 전자 기기나 통신 기기 등에 대한 이용을 기대할 수 있다. 유전 정접이 작을수록, 회로의 전송 손실이 억제되기 때문에, 하한치는 특별히 한정되지 않는다.

[0110] 유전 정접은, 스플릿 포스트 유전체 공진기 (SPDR) (예를 들어, Agilent Technologies 사 제조) 를 사용하여 측정할 수 있다.

[0111] 또, 상기 수지 필름의 평균 선팽창률이, 10 ~ 50 ppm/℃ 인 것이 바람직하다. 평균 선팽창률이 상기 범위이면, 기재로서 널리 사용되는 동박의 열팽창 계수에 가까운 범위이므로, 전기 특성이 우수하다. 평균 선팽창률은, 12 ppm/℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 15 ppm/℃ 이상이 더욱 바람직하고, 또 40 ppm/℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 ppm/℃ 이하가 더욱 바람직하다.

[0112] 평균 선팽창률은, 열기계 분석 장치 (예를 들어, 시마즈 제작소사 제조,「TMA-60」) 를 사용하여, 상기 수지 필름을 하중 5 N, 승온 속도 2 ℃/min 로 가열하고, 30 ℃ 에서 150 ℃ 까지의 샘플의 치수 변화를 측정하여, 평균을 산출함으로써 구해진다.

[0113] 본 발명의 실리카 입자 분산액은, 각종 충전재로서 사용할 수 있고, 특히 퍼스널 컴퓨터, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 전자 기기나, 스마트 폰, 게임기 등의 통신 기기 등에 사용되는 전자 기판의 제작에 사용되는 수지 조성물의 충전재로서 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 실리카 입자 분산액은, 저유전 정접화, 저전송 손실화, 저흡습화, 박리 강도 향상을 위해서, 수지 조성물, 프리프레그, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판, 수지 시트, 접착층, 접착 필름, 솔더 레지스트, 범프 리플로용, 재배선 절연층, 다이 본드재, 봉지재, 언더 필, 몰드 언더 필 및 적층 인덕터 등에 대한 응용도 기대된다.

[0114] 실시예

[0115] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 이하의 설명에 있어서, 공통되는 성분은 동일한 것을 사용하고 있다.

[0116] 또, 예 1 ~ 7 은 실시예이고, 예 8 ~ 10 은 비교예이다.

[0117] <시험예 1>

[0118] 시험예 1 에서는, 구상 실리카 입자의 제작 및 얻어진 구상 실리카 입자를 사용한 실리카 입자 분산액의 제작을 실시하였다.

[0119] (예 1)

[0120] 구상 실리카 전구체로서, 습식법으로 제조된 실리카 분말 1 (AGC 에스아이테크사 제조 : H-31, d50 = 3.5 ㎛) 을 사용하였다. 실리카 분말 1 을 150 g, 알루미나 도가니에 충전하고, 전기로 내 온도 1200 ℃ 에서 1 시간 가열 처리하였다. 가열 처리 후, 실온까지 냉각시키고, 마노 유발로 갈아 으깨어, 구상 실리카 입자의 집합체인 구상 실리카 분말을 얻었다.

[0121] 얻어진 구상 실리카 분말 100 g 과, 메틸에틸케톤 (MEK) 43 g 을 250 ml 의 폴리 용기에 넣고, 믹스 로터를 사용하여 30 rpm 으로 2 시간 교반하였다. 얻어진 혼합액을, 습식 미립자화 장치 (스기노 머신 주식회사 제조의 스타 버스트 미니, 형식 번호 : HJP-25001) 로, φ0.1 ㎜ 의 노즐로부터 가압 압력 100 ㎫ 로 분출시키는 조작을 3 회 반복하였다. 얻어진 슬러리를, 눈금 간격 10 ㎛ 의 전주 체에 통과시켜, 고형분 70 질량% 의 실리카 입자 분산액을 얻었다.

[0122] (예 2)

[0123] 구상 실리카 전구체로서, 습식법으로 제조된 실리카 분말 2 (AGC 에스아이테크사 제조 : H-51, d50 = 5.5 ㎛) 를 사용한 것 이외에는, 예 1 과 동일한 처리를 실시하여, 실리카 입자 분산액을 얻었다.

[0124] (예 3)

[0125] 구상 실리카 전구체로서, 습식법으로 제조된 실리카 분말 3 (AGC 에스아이테크사 제조 : H-121, d50 = 13 ㎛) 을 사용한 것, 슬러리를 눈금 간격 30 ㎛ 의 전주 체에 통과시킨 것 이외에는, 예 1 과 동일한 처리를 실시하고, 실리카 입자 분산액을 얻었다.

[0126] (예 4)

[0127] 구상 실리카 전구체로서, 습식법으로 제조된 실리카 분말 4 (AGC 에스아이테크사 제조 : H-201, d50 = 20 ㎛) 를 사용한 것, 슬러리를 눈금 간격 40 ㎛ 의 전주 체에 통과시킨 것 이외에는, 예 1 과 동일한 처리를 실시하고, 실리카 입자 분산액을 얻었다.

[0128] (예 5)

[0129] 예 4 에서 얻어진 구상 실리카 분말 100 g 과, 메틸에틸케톤 (MEK) 43 g, KBM-503 0.10 g (3-메타크릴옥시프로

필트리메톡시실란, 신에츠 화학공업사 제조) 을 250 ml 의 폴리 용기에 넣고, 믹스 로터를 사용하여 30 rpm 으로 2 시간 교반하였다. 얻어진 혼합액을, 80 ℃ 에서 1 시간 가열한 후, 냉각시키고, 습식 미립자화 장치 (스기노 머신 주식회사 제조의 스타 버스트 미니, 형식 번호 : HJP-25001) 로, φ0.1 ㎜ 의 노즐로부터 가압 압력 100 ㎫ 로 분출시키는 조작을 3 회 반복하였다. 얻어진 슬러리를, 눈금 간격 10 ㎛ 의 전주 체에 통과시켜, 고형분 70 질량% 의 실리카 입자 분산액을 얻었다.

[0130] (예 6)

[0131] 예 4 에서 얻어진 구상 실리카 분말 100 g 과, 메틸에틸케톤 (MEK) 43 g, BYK (등록상표) -R606 0.10 g (폴리하이드록시카르복실산에스테르, 빅케미사 제조) 를 250 ml 의 폴리 용기에 넣고, 믹스 로터를 사용하여 30 rpm 으로 2 시간 교반하였다. 얻어진 혼합액을, 습식 미립자화 장치 (스기노 머신 주식회사 제조의 스타 버스트 미니, 형식 번호 : HJP-25001) 로, φ0.1 ㎜ 의 노즐로부터 가압 압력 100 ㎫ 로 분출시키는 조작을 3 회 반복하였다. 얻어진 슬러리를, 눈금 간격 10 ㎛ 의 전주 체에 통과시켜, 고형분 70 질량% 의 실리카 입자 분산액을 얻었다.

[0132] (예 7)

[0133] 예 5 에 있어서, KBM-503 을 KBM-103 0.10 g (트리메톡시페닐실란, 신에츠 화학공업사 제조) 으로 변경한 것 이외에는, 예 5 와 동일하게 하여, 실리카 입자 분산액을 얻었다.

[0134] (예 8)

[0135] 건식법으로 제조된 원료 실리카로부터 제조된 구상 실리카 분말 5 (덴카사 제조 : FB-5D) 를 사용하였다. 구상 실리카 분말 5 를 150 g, 알루미나 도가니에 충전하고, 전기로 내 온도 1300 ℃ 에서 1 시간 가열 처리하였다. 가열 처리 후, 실온까지 냉각시키고, 마노 유발로 갈아 으깨어, 구상 실리카 분말을 얻었다. 얻어진 구상 실리카 분말을 사용하여 예 1 과 동일하게 하여 실리카 입자 분산액을 얻었다.

[0136] (예 9)

[0137] VMC 법으로 제조된 원료 실리카로부터 제조된 구상 실리카 분말 6 (아드마텍스사 제조 : SC-04) 을 사용하고, 예 1 과 동일하게 하여 실리카 입자 분산액을 얻었다.

[0138] (예 10)

[0139] 예 4 에서 얻어진 구상 실리카 분말 10 g 을 그대로 사용하였다.

[0140] 또한, 상기 각 예에서 제작한 구상 실리카 분말에 대해, 비표면적, 메디안 직경, 혼련물로 했을 때의 점도 및 70 질량% 분산액의 점도를 이하에 의해 측정한 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0141] 1. 비표면적

[0142] 구상 실리카 입자를 230 ℃ 에서 감압 건조시켜 수분을 완전하게 제거하고, 시료로 하였다. 이 시료에 대해, 마이크로메리틱사 제조의 자동 비표면적·세공 분포 측정 장치「트라이스타 II」로, 질소 가스를 사용하여 다점 BET 법에 의해 비표면적을 구하였다.

[0143] 2. 메디안 직경

[0144] 메디안 직경은, 레이저 회절식의 입도 분포 측정 장치 (마이크로 트랙·벨사 제조 MT3300EXII) 를 사용하여 측정하였다. 장치 내에서 초음파를 60 초간 3 회 조사함으로써 구상 실리카 입자를 분산시키고 나서 측정을 실시하였다. 측정은 60 초간 2 회씩 실시하고, 그 평균치를 구하였다.

[0145] 3. 혼련물의 점도

[0146] 끓인 아마인유 (야마케이 산업사 제조) 6 질량부와 구상 실리카 입자 8 질량부를 혼합하고, 자전 공전식의 교반기인 아와토리 렌타로 (싱키사 제조) 를 사용하여 2000 rpm 으로 3 분간 혼련하여, 혼련물을 제작하였다. 얻어진 혼련물을, 회전식 레오미터를 사용하여 전단 속도 1 s^{-1} 로 30 초 측정하고, 30 초 시점에서의 점도를 구하였다. 또한 끓인 아마인유만으로 측정한 점도는 46 mPa·s 였다.

[0147] 4. 실리카 입자 분산액의 점도

[0148] 구상 실리카 입자 42 g 과, 메틸에틸케톤 (MEK) 18 g 을 100 ml 의 폴리 용기에 넣고, (고형분 농도 70 질량

%), 믹스 로터를 사용하여 30 rpm 으로 2 시간 교반하였다. 얻어진 혼합액을, 습식 미립자화 장치 (스기노 머신 주식회사 제조의 스타 버스트 미니, 형식 번호 : HJP-25001) 로, ϕ0.1 ㎜ 의 노즐로부터 가압 압력 50 ㎫ 로 분출시키는 조작을 3 회 반복하였다. 얻어진 슬러리를 25 ℃ 로 조정하고, 그 점도를, 회전식 레오미터 (안톤파 (Anton paar) 사 제조, 모듈러 레오미터 PhysicaMCR-301) 로 전단 속도 1 rpm 으로 30 초 측정하고, 얻어진 30 초 시점에서의 점도를 구하였다.

[0149] <시험예 2>

[0150] (평가 샘플 A (수지 필름) 의 제작)

[0151] 예 1 ~ 9 의 실리카 입자 분산액 및 예 10 의 구상 실리카 분말을 사용하여 수지 필름을 제작하였다.

[0152] 비페닐형 에폭시 수지 (에폭시 당량 276, 일본 화약 (주) 제조「NC-3000」) 25 질량부를 메틸에틸케톤 (MEK) 13 질량부에 교반하면서 가열 용해시켰다. 실온으로까지 냉각 후, 거기에 활성 에스테르계 경화제 (DIC (주) 제조「HP8000-65T」, 활성기 당량 223, 불휘발 성분 65 질량% 의 톨루엔 용액) 32 질량부를 혼합하고, 아와토리 렌타로를 사용하여 2000 rpm 으로 5 분간 혼련하고, 경화 촉진제로서 4-디메틸아미노피리딘 (DMAP) 0.9 질량부, 2-에틸-4-메틸이미다졸 (시코쿠화성공업 주식회사 제조「2 E4MZ」) 1.6 질량부를 혼합하고, 호모 디스퍼를 사용하여 2000 rpm 으로 5 분간 혼합하였다. 거기에 90 질량부의 입자 분말이 되도록, 실리카 입자 분산액 또는 구상 실리카 분말을 칭량하여 혼합하고, 호모 디스퍼를 사용하여 2000 rpm 으로 5 분간 혼합하였다.

[0153] 다음으로, 이형 처리된 투명한 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름 (린텍사 제조「PET5011550」, 두께 50 ㎛) 을 준비하였다. 이 PET 필름의 이형 처리면에, 어플리케이터를 사용하여, 얻어진 바니시를 건조 후의 두께가 40 ㎛ 가 되도록 도공하고, 100 ℃ 의 기어 오븐 내에서 10 분간 건조시킨 후 재단하고, 세로 200 ㎜ × 가로 200 ㎜ × 두께 40 ㎛ 의 수지 필름의 미경화물 (B 스테이지 필름) 을 구비한 미경화 적층 필름을 제작하였다.

[0154] 얻어진 미경화 적층 필름을, 190 ℃ 로 설정한 기어 오븐 내에서 90 분 가열하여 수지 필름의 미경화물을 경화시켜, 경화 필름을 제작하였다.

[0155] (평가 샘플 B (적층체) 의 제작)

[0156] (1) 라미네이트 공정

[0157] 편면 조화 동박 (F0-WS, 두께 18 ㎛, 표면 조도 Rz = 1.2 ㎛, 후루카와 전기공업사 제조) 을 준비하였다. 이 동박에, 메이키 제작소사 제조「배치식 진공 라미네이터 MVLP-500-IIA」를 사용하여, 상기에서 제작한 미경화 적층 필름을, 미경화 수지 필름 (B 스테이지 필름) 의 표면이 동박 조화면에 대향하도록 라미네이트하여, 동박/B 스테이지 필름/PET 필름으로 이루어지는 적층 구조체를 얻었다. 라미네이트의 조건은, 30 초 감압하여 기압을 13 hPa 이하로 하고, 그 후 30 초간, 100 ℃ 및 압력 0.8 ㎫ 로 프레스하는 조건으로 하였다.

[0158] (2) 필름 박리 공정

[0159] 적층 구조체의 PET 필름을 박리하였다.

[0160] (3) 경화 공정

[0161] 내부의 온도가 180 ℃ 인 기어 오븐 내에 적층판을 30 분간 넣고, B 스테이지 필름을 경화시켜, 절연층을 형성하였다.

[0162] (평가)

[0163] 1. 박리 강도의 측정

[0164] 평가 샘플 B 에 대해, 동박측에 1 ㎝ 폭이 되도록 단책상 (短冊狀) 으로 절입을 형성하였다. 90° 박리 시험기에 기판을 세트하고, 파지구로 절입이 형성된 구리 도금의 단부를 집어올려, 구리 도금을 20 ㎜ 박리하여 필강도 (N/㎝) 를 측정하였다.

[0165] 2. 도막의 입자 일어남

[0166] 상기 미경화 적층 필름의 외관을 관찰하여, 도막의 입자 일어남을 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다. 또한, A, B 평가를 실용 가능하다고 판단하였다.

[0167] 〔평가 기준〕

[0168] A (양호) : 입자 일어남 없음.

[0169] B (가능) : 도공 후에 미세한 요철이 보였다.

[0170] C (불가) : 도공시에 조대 입자가 부착됨으로써 줄무늬 발생이 보였다.

[0171] 상기 시험 결과를 표 1 에 함께 나타낸다.

표 1

	비표면적	메디안 직경	비표면적과 메디안 직경의 곱	혼련물의 $1s^{-1}$에서의 점도	분산액 제작의 유무	입자 70 질량% 분산액의 점도	박리 강도	도막의 입자 일어남
	m^2/g	um	$um \cdot m^2/g$	mPa·s		mPa·s	N/mm	
예 1	1.3	3	3.9	3150	유	2,000	70	A
예 2	0.6	5	3.0	2200	유	1,700	90	A
예 3	0.4	8	3.2	320	유	1,200	100	A
예 4	0.2	18	3.6	250	유	950	110	B
예 5	0.2	18	3.6	3150	유	1,700	120	A
예 6	0.2	18	3.6	3150	유	1,800	110	A
예 7	0.2	18	3.6	3400	유	2,000	110	B
예 8	2	4.7	9.4	18000	유	31,000	25	C
예 9	4.5	1.5	6.8	11000	유	22,000	40	C
예 10	0.2	18	3.6	3150	무	4,000	50	C

[0172]

[0173] 표 1 로부터, 예 1 ~ 7 은 예 8 ~ 10 에 비해 박리 강도가 높고, 접착력이 강한 것을 알 수 있었다. 또, 예 1 ~ 7 은 도막의 입자 일어남도 양호하고, 모두 실용에 적합한 것이었다. 이에 비해, 예 8 ~ 10 은 박리 강도가 낮고, 도막의 입자 일어남도 보였다.

[0174] 본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하지 않게 여러 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 분명하다. 본 출원은, 2022년 5월 9일에 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2022-077093) 에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.