(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0112850
(43) 공개일자 2024년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/18 (2006.01) *C01B 33/12* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/18 (2013.01)
C01B 33/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7017704
(22) 출원일자(국제) 2022년11월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/042755
(87) 국제공개번호 WO 2023/100676
국제공개일자 2023년06월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-194371 2021년11월30일 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
가타야마 하지메
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고 에이지씨 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

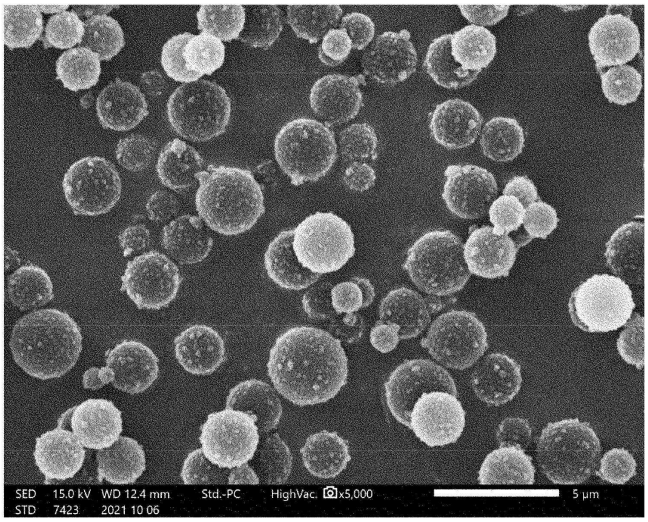
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **중공 실리카 입자 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 비유전율 및 유전 손실이 모두 충분히 작고, 또 수지에 대한 분산성도 우수한, 새로운 중공 실리카 입자를 제공한다. 본 발명의 중공 실리카 입자는, 실리카를 포함하는 쉘층을 구비하고, 쉘층의 내부에 공간부를 갖는 중공 실리카 입자로서, 아르곤 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도를 A (g/㎤), BET 비표면적을 B (㎡/g) 로 하면, 밀도와 BET 비표면적의 곱 (A × B) 이 1 ~ 120 ㎡/㎤ 이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08K 3/36 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C01P 2004/34 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/16 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

실리카를 포함하는 쉘층을 구비하고, 상기 쉘층의 내부에 공간부를 갖는 중공 실리카 입자로서,

아르곤 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도를 A (g/㎤), BET 비표면적을 B (㎡/g) 로 하면, 상기 밀도와 상기 BET 비표면적의 곱 (A × B) 이 1 ~ 120 ㎡/㎤ 인 중공 실리카 입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 아르곤 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도가 0.35 ~ 2.00 g/㎤ 인, 중공 실리카 입자.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

헬륨 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도가 2.00 ~ 2.35 g/㎤ 인, 중공 실리카 입자.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

평균 1 차 입자경이 50 ㎚ ~ 10 ㎛ 인, 중공 실리카 입자.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

1 차 입자 중, 입자 전체의 35 % 이상이 평균 1 차 입자경 ±40 % 이내의 입자경인, 중공 실리카 입자.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 BET 비표면적이 1 ~ 100 ㎡/g 인, 중공 실리카 입자.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

진구도가 0.75 ~ 1.0 인, 중공 실리카 입자.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

2 차 입자의 메디안 직경 (D50) 이 0.1 ~ 10 ㎛ 인, 중공 실리카 입자.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

2 차 입자의 조대 입경 (D90) 이 1 ~ 30 ㎛ 인, 중공 실리카 입자.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중공 실리카 입자에 포함되는 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr 및 Ba 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 금속 M 의 농도의 총합이 50 질량ppm 이상 1 질량% 이하인, 중공 실리카 입자.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중공 실리카 입자를 포함하는 혼련물의, 하기 측정 방법에 의해 측정되는 점도가 10000 mPa·s 이하인, 중공 실리카 입자.

(측정 방법)

아르곤 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도를 A (g/㎤) 로 하여, 끓인 아마인유 6 질량부와 상기 중공 실리카 입자 (6 × A/2.2) 질량부를 혼합하고, 2000 rpm 으로 3 분간 혼련하여 얻은 혼련물을, 회전식 레오미터를 사용하여 전단 속도 1 s^{-1} 로 30 초 측정하고, 30 초 시점에서의 점도를 구한다.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

고체 ^{29}Si-DD/MAS-NMR 에 의해 측정한, 실란올기 유래의 OH 기를 갖지 않는 Q4 구조에 대한 실란올기 유래의 OH 기를 1 개 갖는 Q3 구조의 몰비율 (Q3/Q4) 이, 2 ~ 40 % 인, 중공 실리카 입자.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 중공 실리카 입자의 제조 방법으로서,

수상, 유상 및 계면 활성제를 포함하는 수중유형 에멀션을 제작하고, 상기 수중유형 에멀션을 0.5 ~ 240 시간 정치하고, 상기 수중유형 에멀션 중에서 코어의 외주에 실리카를 포함하는 쉘층이 형성된 중공 실리카 전구체를 얻고, 상기 중공 실리카 전구체로부터 상기 코어를 제거하고, 열처리하는 중공 실리카 입자의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

열처리 후의 입자에 대해 실란 커플링제로 표면 처리하는, 중공 실리카 입자의 제조 방법.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 수중유형 에멀션에, 실리카 원료를 첨가하는, 중공 실리카 입자의 제조 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

실리카원으로서 규산나트륨을 사용하는, 중공 실리카 입자의 제조 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 중공 실리카 입자를, 5 ~ 70 질량% 포함하는 수지 조성물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 중공 실리카 입자를, 1 ~ 40 질량% 포함하는 슬러리 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 중공 실리카 입자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 전자 기기의 소형화, 신호의 고속화 및 배선의 고밀도화가 요구되고 있다. 이 요구를 만족시키기 위해, 접착 필름, 프리프레그 등의 절연 수지 시트, 그리고 프린트 배선판에 형성되는 절연층에 사용되는 수지 조성물을, 저비유전율화, 저유전 정접화, 저열팽창화하는 것이 요구되고 있다.

[0003] 이들 요구를 만족시키기 위해, 충전재로서 중공 입자를 사용한 검토가 행해지고 있고, 여러 제안이 이루어지고 있다. 예를 들어 특허문헌 1 에서는, (A) 에폭시 수지, (B) 경화제, (C) 중공 실리카, 및 (D) 용융 실리카를 함유하는 수지 조성물이 기재되어 있다. 또, 특허문헌 2 에서는, 중공 입자와 열경화성 수지를 함유하는 저유전 수지 조성물에 있어서, 중공 입자로서 쉘 전체의 98 질량% 이상이 실리카로 형성되어 있고, 평균 공극률이 30 ~ 80 체적% 이며, 또한 평균 입경이 0.1 ~ 20 ㎛ 인 저유전 수지 조성물이 기재되어 있다.

[0004] 또, 저비유전율 재료로서 사용되는 중공 실리카 재료에 대해서도 여러 제안이 되어 있고, 예를 들어 특허문헌 3 에는, 기공을 갖는 쉘을 갖는 폐공동 구조를 갖고, 공동 용적률이 0 ~ 86 %, 비유전율이 1.5 ~ 3.3, 20 ~ 43.5 GHz 주파수 대역에서의 유동을 위한 비유전율이 1.5 ~ 3.3, 유전 손실각 정접이 0.0005 ~ 0.004 인 중공 실리카 재료가 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2013-173841호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2008-031409호

(특허문헌 0003) 중국 특허출원 공개 제111232993호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 종래의 중공 실리카 입자는, 용매에 첨가했을 때, 입자 내부에 용매가 침투하여, 목적으로 하는 이용을 할 수 없게 되는 경우가 있었다. 예를 들어, 중공 실리카 입자를 메틸에틸케톤에 첨가했을 경우, 입자 내부에 메틸에틸케톤이 함침하여, 조성물의 점도가 올라가 버려, 중공 실리카 입자의 첨가량을 높일 수 없어, 충분한 저비유전율화를 달성할 수 없었다.

[0007] 또, 특허문헌 3 에 기재된 중공 실리카 재료는, 그 실시예에서는, 템플릿의 무기 화합물에 대해 실리카를 피복하고, 템플릿을 제거한 후, 실리카 졸을 첨가하여 숙성시켜, 중공 실리카 입자를 얻고 있지만, 이 방법에서는 템플릿의 무기 화합물이 응집되기 쉽고, 1 차 입자끼리의 응집이나, 응집 직경을 제어할 수 없는 문제가 있었다. 또 1 차 입자끼리의 응집한 점이 중공 실리카의 쉘의 결점이 되기 쉽고, 거기에 수지 바니시를 끌어들이기 때문에, 분산성이 악화되기 쉬웠다. 또, 템플릿의 분산의 제어가 어렵고, 2 차 입자경이 커지기 쉬운 문제가 있었다.

[0008] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 비유전율 및 유전 정접이 모두 충분히 작고, 또 수지에 대한 분산성도 우수한, 새로운 중공 실리카 입자를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은, 하기 (1) ~ (18) 에 관한 것이다.

[0010] (1) 실리카를 포함하는 쉘층을 구비하고, 상기 쉘층의 내부에 공간부를 갖는 중공 실리카 입자로서, 아르곤 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도를 A (g/㎤), BET 비표면적을 B (㎡/g) 로 하면, 상기 밀도와 상기 BET 비표면적의 곱 (A × B) 이 1 ~ 120 ㎡/㎤ 인 중공 실리카 입자.

[0011] (2) 상기 아르곤 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도가 0.35 ~ 2.00 g/㎤ 인, 상기 (1) 에 기재된 중공 실리카 입자.

[0012] (3) 헬륨 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도가 2.00 ~ 2.35 g/㎤ 인, 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 중공 실리카 입자.

[0013] (4) 평균 1 차 입자경이 50 ㎚ ~ 10 ㎛ 인, 상기 (1) ~ (3) 중 어느 하나에 기재된 중공 실리카 입자.

[0014] (5) 1 차 입자 중, 입자 전체의 35 % 이상이 평균 1 차 입자경 ±40 % 이내의 입자경인, 상기 (1) ~ (4) 중 어느 하나에 기재된 중공 실리카 입자.

[0015] (6) 상기 BET 비표면적이 1 ~ 100 ㎡/g 인, 상기 (1) ~ (5) 중 어느 하나에 기재된 중공 실리카 입자.

[0016] (7) 진구도가 0.75 ~ 1.0 인, 상기 (1) ~ (6) 중 어느 하나에 기재된 중공 실리카 입자.

[0017] (8) 2 차 입자의 메디안 직경 (D50) 이 0.1 ~ 10 ㎛ 인, 상기 (1) ~ (7) 중 어느 하나에 기재된 중공 실리카 입자.

[0018] (9) 2 차 입자의 조대 입경 (D90) 이 1 ~ 30 ㎛ 인, 상기 (1) ~ (8) 중 어느 하나에 기재된 중공 실리카 입자.

[0019] (10) 상기 중공 실리카 입자에 포함되는 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr 및 Ba 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 금속 M 의 농도의 총합이 50 질량ppm 이상 1 질량% 이하인, 상기 (1) ~ (9) 중 어느 하나에 기재된 중공 실리카 입자.

[0020] (11) 상기 중공 실리카 입자를 포함하는 혼련물의, 하기 측정 방법에 의해 측정되는 점도가 10000 mPa·s 이하인, 상기 (1) ~ (10) 중 어느 하나에 기재된 중공 실리카 입자.

[0021] (측정 방법)

[0022] 아르곤 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도를 A (g/㎤) 로 하여, 끓인 아마인유 6 질량부와 상기 중공 실리카 입자 (6 × A/2.2) 질량부를 혼합하고, 2000 rpm 으로 3 분간 혼련하여 얻은 혼련물을, 회전식 레오미터를 사용하여 전단 속도 1 s^{-1} 로 30 초 측정하고, 30 초 시점에서의 점도를 구한다.

[0023] (12) 고체 ^{29}Si-DD/MAS-NMR 에 의해 측정한, 실란올기 유래의 OH 기를 갖지 않는 Q4 구조에 대한 실란올기 유래의 OH 기를 1 개 갖는 Q3 구조의 몰비율 (Q3/Q4) 이, 2 ~ 40 % 인, 상기 (1) ~ (11) 중 어느 하나에 기재된 중공 실리카 입자.

[0024] (13) 상기 (1) ~ (12) 중 어느 하나에 기재된 중공 실리카 입자의 제조 방법으로서, 수상, 유상 및 계면 활성제를 포함하는 수중유형 에멀션을 제작하고, 상기 수중유형 에멀션을 0.5 ~ 240 시간 정치하고, 상기 수중유형 에멀션 중에서 코어의 외주에 실리카를 포함하는 쉘층이 형성된 중공 실리카 전구체를 얻고, 상기 중공 실리카 전구체로부터 상기 코어를 제거하고, 열처리하는 중공 실리카 입자의 제조 방법.

[0025] (14) 열처리 후의 입자에 대해 실란 커플링제로 표면 처리하는, 상기 (13) 에 기재된 중공 실리카 입자의 제조 방법.

[0026] (15) 상기 수중유형 에멀션에, 실리카 원료를 첨가하는, 상기 (13) 또는 (14) 에 기재된 중공 실리카 입자의 제조 방법.

[0027] (16) 실리카원으로서 규산나트륨을 사용하는, 상기 (15) 에 기재된 중공 실리카 입자의 제조 방법.

[0028] (17) 상기 (1) ~ (12) 중 어느 하나에 기재된 중공 실리카 입자를, 5 ~ 70 질량% 포함하는 수지 조성물.

[0029] (18) 상기 (1) ~ (12) 중 어느 하나에 기재된 중공 실리카 입자를, 1 ~ 40 질량% 포함하는 슬러리 조성물.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 중공 실리카 입자는, 치밀한 쉘층을 갖고, 비표면적이 작기 때문에, 비유전율 및 유전 정접을 모두 충분히 작게 할 수 있다. 본 발명의 중공 실리카 입자는 메틸에틸케톤이나 N-메틸피롤리돈 등의 용매가 침투하기 어렵기 때문에, 수지 조성물 중에서도 우수한 저비유전율 및 저유전 정접을 발휘할 수 있다. 또, 본

발명의 중공 실리카 입자는 적당한 비표면적을 갖고 있어 수지에 대한 분산성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1 은, 예 1 에서 얻어진 중공 실리카 입자의 주사형 전자 현미경 이미지 (SEM 이미지) 를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명에 대해 설명하지만, 이하의 설명에 있어서의 예시에 의해 본 발명이 한정되지는 않는다.

[0033] 또한, 본 명세서에 있어서, 「질량」은 「중량」과 동일한 의미이다.

[0034] (중공 실리카 입자)

[0035] 본 발명의 중공 실리카 입자는, 실리카를 포함하는 쉘층 (고체막) 을 구비하고, 쉘층의 내부에 공간부를 갖는다. 중공 실리카 입자가 쉘층의 내부에 공간부를 갖는 것은, 투과형 전자 현미경 (TEM) 관찰이나 주사형 전자 현미경 (SEM) 관찰에 의해 확인할 수 있다. SEM 관찰의 경우에는, 일부가 개구된 파손 입자를 관찰함으로써, 중공인 것을 확인할 수 있다. TEM 관찰이나 SEM 관찰에 의해 확인할 수 있는, 내부에 공간부를 갖는 구상의 입자를 「1 차 입자」라고 정의한다. 또한, 중공 실리카 입자는, 소성이나 건조의 공정에 의해 1 차 입자끼리가 일부 결합하기 때문에, 제조로 얻어진 중공 실리카 입자는 1 차 입자가 응집된 2 차 입자의 집합체로 되어 있는 경우가 많다.

[0036] 본 명세서에 있어서, 쉘층이 「실리카를 포함하는」이란, 실리카 (SiO_2) 가 50 질량% 이상 포함되는 것을 의미한다. 쉘층의 조성은, ICP 발광 분석법이나 프레임 원자 흡광법 등에 의해 측정할 수 있다. 쉘층이 포함하는 실리카는 80 질량% 이상이 바람직하고, 95 질량% 이상이 보다 바람직하다. 상한은 이론적으로 100 질량% 이다. 쉘층이 포함하는 실리카는 100 질량% 미만이 바람직하고, 99.99 질량% 이하가 보다 바람직하다. 잔분으로는 알칼리 금속 산화물 및 규산염, 알칼리 토금속 산화물 및 규산염, 카본 등을 들 수 있다.

[0037] 또, 「쉘층의 내측에 공간부를 갖는」이란, 1 개의 1 차 입자의 단면을 관찰했을 때에, 1 개의 공간부의 주위를 쉘층이 둘러싸고 있는 중공 상태를 의미한다. 즉 중공 입자 1 개는, 큰 공간부를 1 개와 그것을 둘러싸는 쉘층을 갖는다.

[0038] 본 발명의 중공 실리카 입자가 쉘 내에 공간부를 갖는 구조임으로써, 당해 입자를 필러로서 용매에 더하면, 조성물 중에 보다 많은 공간을 확보할 수 있다. 따라서, 전자 기기 등의 절연층에 사용했을 때로는, 유전율을 낮출 수 있다.

[0039] 본 발명의 중공 실리카 입자는, 아르곤 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도 (이하, Ar 밀도라고도 한다.) 를 A (g/㎤), BET 비표면적을 B (㎡/g) 로 하면, Ar 밀도와 BET 비표면적의 곱 (A × B) 이 1 ~ 120 ㎡/㎤ 이다. A × B 에 의해 중공 실리카 입자를 용매 중에 분산시켰을 때의 체적당 비표면적이 나타나고, 예를 들어, 수지에 첨가했을 때에는, 수지 중의 소정 체적에 중공 실리카 입자가 차지하는 부분의 비표면적을 나타낸다. 입자의 Ar 밀도와 BET 비표면적이 상기 관계를 만족함으로써, 본 발명의 중공 실리카 입자를 함유한 수지 조성물을 절연층에 사용했을 때에는, 절연층의 유전율을 낮추어, 유전 손실을 저하시킬 수 있으므로, 고주파 회로에 충분히 대응할 수 있는 기반을 제공할 수 있다. A × B 가 120 ㎡/㎤ 이하이면, 용매 중에서의 실리카의 비표면적이 작기 때문에, 조성물의 점도가 지나치게 높아지는 경우가 없다. 조성물의 점도가 지나치게 높아지면, 유전 정접이 나빠질 우려가 있지만, 120 ㎡/㎤ 이하임으로써 유전 정접의 악화를 억제할 수 있다. A × B 는, 80 ㎡/㎤ 이하인 것이 바람직하고, 40 ㎡/㎤ 이하가 보다 바람직하고, 20 ㎡/㎤ 이하가 더욱 바람직하다. 또, A × B 가 상기보다 작은 것을 제작하는 것은 실질적으로 곤란하다. A × B 는, 2 ㎡/㎤ 이상인 것이 바람직하고, 2.5 ㎡/㎤ 이상이 보다 바람직하고, 3 ㎡/㎤ 이상이 더욱 바람직하다.

[0040] 본 발명의 중공 실리카 입자는, 아르곤 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도 (Ar 밀도) 가 0.35 ~ 2.00 g/㎤ 인 것이 바람직하다. Ar 밀도가 0.35 g/㎤ 이상이면, 예를 들어 수지와의 비중차가 지나치게 커지지 않으므로, 수지 조성물 중에서의 분산성을 향상시킬 수 있다. Ar 밀도가 2.00 g/㎤ 이하이면, 유전율의 저감 효과를 발휘하기 쉽다. Ar 밀도의 하한은, 0.40 g/㎤ 이상인 것이 보다 바람직하고, 또 상한은, 1.50 g/㎤ 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.00 g/㎤ 이하가 더욱 바람직하다. 구체적으로, Ar 밀도는, 0.35 ~ 1.50 g/㎤ 가 보다 바람직하고, 0.40 ~ 1.00 g/㎤ 가 더욱 바람직하다.

[0041] 본 발명의 중공 실리카 입자는, 헬륨 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도 (이하, He 밀도라고도 한다.) 가 2.00 ~ 2.35 g/㎤ 인 것이 바람직하다. 헬륨 가스는 미세한 공극을 투과하기 때문에, 내부에 공간을 갖는 실리카 입자의, 실리카 부분의 진밀도에 대응하는 밀도가 얻어진다. He 밀도가 2.00 g/㎤ 이상이면, 중공 실리카 입자에 포함되는 실란올 잔존량이 적어지기 때문에, 유전 정접을 낮추기 쉽다. He 밀도가 2.35 g/㎤ 를 상회하는 바와 같은 실리카질을 얻으려면 꽤 높은 온도에서의 소성이 필요하고, 또, 입자가 파손되기 쉬워진다. He 밀도가 2.35 g/㎤ 이하이면, 중공 실리카 입자중에 포함되는 공간을 유지할 수 있고 또 Ar 밀도를 악화시키는 경우가 없다. He 밀도의 하한은, 2.05 g/㎤ 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.10 g/㎤ 이상이 더욱 바람직하고, 또 상한은, 2.33 g/㎤ 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.30 g/㎤ 이하가 더욱 바람직하다. 구체적으로, He 밀도는, 2.05 ~ 2.35 g/㎤ 가 보다 바람직하고, 2.10 ~ 2.33 g/㎤ 가 더욱 바람직하다.

[0042] 중공 실리카 입자의 겉보기 밀도는 비중병을 사용하여 측정할 수도 있다. 비중병에 시료 (중공 실리카 입자) 와 유기 용매를 넣고, 25 ℃ 에서 48 시간 정치 후 측정한다. 중공 실리카 입자의 쉘의 치밀도에 따라서는 유기 용매의 침투에 시간을 필요로 하는 경우도 있기 때문에, 상기 시간 정치하는 것이 바람직하다. 이 방법으로 측정한 결과는, 아르곤 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정의 결과와 대응한다.

[0043] 본 발명의 중공 실리카 입자는 1 차 입자경과 껍질의 두께를 조정함으로써, 입자의 겉보기 밀도를 조정할 수 있다. 입자의 밀도를 바꿈으로써, 용매 중에 침강시킬지, 계속 분산시킬지, 위로 뜨게 할지를 조정할 수 있다. 용매 중에 분산시키고자 하는 경우에는, 용매의 밀도와 입자의 겉보기 밀도가 가까운 것이 바람직하다. 예를 들어, 밀도가 1.0 g/㎤ 인 물에 분산시키고자 하는 경우에는, 입자의 겉보기 밀도를 0.8 g/㎤ 이상 1.2 g/㎤ 이하로 조정하는 것이 바람직하다.

[0044] 중공 실리카 입자의 시료 중, 쉘층이 파손되지 않고, 내부에 공간부를 보유하고 있는 완전한 중공 입자의 비율을 중공 입자율이라고 한다. 본 발명의 중공 실리카 입자는 쉘층이 치밀하기 때문에, 각종 용매나 아르곤 가스 및 아르곤 분자보다 동적 분자 직경이 큰 가스는 침투하기 어려운 것이지만, 쉘층이 파손된 입자 (파손 입자) 가 존재하면, 그 내부로 침입한다. 따라서, 중공 입자율로 겉보기 밀도가 변화된다. 중공 입자율이 높을수록 중공 실리카 시료의 겉보기 밀도는 작아지고, 중공 입자율이 낮을수록, 중공 실리카 시료의 겉보기 밀도는 높아진다. 이를 이용하여, 수율 100 % 로 가정했을 때, 원료의 주입량으로부터 구해지는 이론적인 밀도와, 건식 피크노미터로 측정한 겉보기 밀도로부터 중공 입자율이 구해진다.

[0045] 또, 중공 실리카 입자를 제조할 때의, 오일 코어를 제거하기 전의 여과 후의 케이크를 사용하여, 열처리시의 중량 변화로부터도 중공 입자율은 구해진다. 여과 후의 케이크를 풀어 하룻밤 건조시키면, 파손 입자 내의 오일 성분은 휘발되고, 완전한 중공 입자 내의 오일 성분은 유지된다. 주입한 오일 성분이 모두 휘발된 경우 (중공 입자율 0 %) 와, 모두 유지된 경우 (중공 입자율 100 %) 의 열처리시의 중량 변화량을 원료의 주입량으로부터 계산할 수 있으므로, 여과 후 하룻밤 건조시킨 시료를 800 ℃ 까지 열처리했을 때의 중량 변화로부터 중공 입자율이 구해진다.

[0046] 또, 본 발명의 중공 실리카 입자는, BET 비표면적이 1 ~ 100 ㎡/g 인 것이 바람직하다. BET 비표면적을 1 ㎡/g 미만으로 하는 것은 실질적으로 곤란하다. 또, BET 비표면적이 100 ㎡/g 이하이면, 수지 조성물로 했을 때의 점도 상승을 억제할 수 있어, 수지 조성물 중에서의 분산성이 나빠지는 경우가 없다. BET 비표면적은, 1 ~ 100 ㎡/g 가 바람직하고, 1 ~ 50 ㎡/g 가 보다 바람직하고, 1 ~ 20 ㎡/g 가 더욱 바람직하고, 1 ~ 15 ㎡/g 가 가장 바람직하다.

[0047] 여기서, BET 비표면적의 측정은, 비표면적 측정 장치 (예를 들어, 주식회사 시마즈 제작소 제조「트라이스타 II3020」) 를 사용하고, 전처리로서 중공 실리카 입자를 230 ℃ 에서 50 mTorr 가 될 때까지 건조시킨 후, 질소 가스를 사용한 다점법으로 측정할 수 있다.

[0048] 중공 실리카 입자의 진구도는, 0.75 ~ 1.0 인 것이 바람직하다. 진구도가 낮아지면, 중공 실리카 입자가 파손되기 쉬워져, Ar 밀도가 저하되고, 비표면적이 커져, 유전 정접이 상승하는 경우가 있다.

[0049] 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 최소 직경 (DS) 을 측정하고, 최대 직경 (DL) 에 대한 최소 직경 (DS) 의 비 (DS/DL) 를 산출한 평균치로 나타낼 수 있다.

[0050] 분산성 등의 관점에서, 진구도는, 0.80 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.82 이상이 더욱 바람직하고, 0.83 이상이 보다 더 바람직하고, 0.85 이상이 특히 바람직하고, 0.87 이상이 특히 더 바람직하고, 0.90 이상이 가장 바

람직하다.

[0051] 중공 실리카 입자의 1 차 입자의 크기는, SEM 관찰에 의해 그 입자경 (직경) 을 직접 관찰함으로써 구해진다. 구체적으로는, SEM 화상으로부터 100 개의 입자의 1 차 입자의 크기를 측정하고, 그것들을 집계하여 얻어진 1 차 입자의 크기 (입자경) 의 분포를, 전체의 1 차 입자의 크기의 분포라고 추정한다. SEM 관찰에 의해, 해응집이 어려운 입자의 1 차 입자경을 직접 측정할 수 있다.

[0052] 이 1 차 입자의 크기는, 응집 입자의 입자 표면 상태에 반영되기 때문에, 비표면적 및 흡유량을 결정하는 파라미터가 된다.

[0053] 1 차 입자의 크기의 평균치 (평균 1 차 입자경) 는 50 ㎚ ~ 10 ㎛ 의 범위인 것이 바람직하다. 평균 1 차 입자경이 50 ㎚ 미만이면, 비표면적, 흡유량 및 세공 용적이 상승하고, 입자 표면의 SiOH 량과 흡착수가 증가하고, 유전 정접이 상승하기 쉬워진다. 또, 평균 1 차 입자경이 10 ㎛ 이하이면, 필러로서 취급하기 쉽다.

[0054] 평균 1 차 입자경은, 제조 재현성의 관점에서, 하한은, 70 ㎚ 이상인 것이 보다 바람직하고, 100 ㎚ 이상이 가장 바람직하고, 또 상한은, 5 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 3 ㎛ 이하가 특히 바람직하다.

[0055] 본 발명의 중공 실리카 입자는, 상기한 평균 1 차 입자경을 갖고, 그 1 차 입자 중, 입자 전체의 35 % 이상이 평균 1 차 입자경 ±40 % 이내의 입자경인 것이 바람직하다. 35 % 이상의 입자의 입자경이 평균 1 차 입자경 ±40 % 이내이면, 중공 실리카 입자의 크기가 균일해지므로, 중공 실리카 입자의 쉘의 결점이 생성되기 어렵다. 입자 전체의 40 % 이상이 평균 1 차 입자경 ±40 % 이내인 것이 보다 바람직하고, 입자 전체의 50 % 이상이 평균 1 차 입자경 ±40 % 이내인 것이 더욱 바람직하고, 입자 전체의 60 % 이상이 평균 1 차 입자경 ±40 % 이내인 것이 특히 바람직하고, 입자 전체의 70 % 이상이 평균 1 차 입자경 ±40 % 이내인 것이 가장 바람직하다.

[0056] 중공 실리카 입자의 2 차 입자의 메디안 직경 (D50) 은, 0.1 ~ 10 ㎛ 인 것이 바람직하다.

[0057] 메디안 직경이 0.1 ㎛ 이상이면, 수지 조성물로 했을 때의 점도 상승이나, 분산성의 악화를 억제할 수 있다. 메디안 직경 (D50) 은, 0.2 ㎛ 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.25 ㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 0.3 ㎛ 이상이 특히 바람직하다. 또, 메디안 직경이 지나치게 크면, 수지 조성물을 막으로 성형했을 때, 입자 형성의 원인이 되기 때문에, 10 ㎛ 인 것이 바람직하고, 8 ㎛ 이하가 보다 바람직하고, 7 ㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 5 ㎛ 이하가 특히 바람직하고, 3 ㎛ 이하가 가장 바람직하다.

[0058] 2 차 입자의 입경 (1 차 입자의 응집시의 응집 직경) 은 레이저 산란에 의해 측정하는 것이 바람직하다. SEM 에 의해 응집 직경을 측정하는 것은, 입자간의 경계선이 불명료하여, 웨트한 상태에서의 분산을 반영하지 않기 때문이다. 또, 쿨터 카운터에 의한 측정에서는, 중공 입자와 중실 입자에서의 전기장 변화가 상이하여, 중실 입자에 대해 대응한 수치를 내는 것이 곤란하기 때문이다.

[0059] 중공 실리카 입자의 2 차 입자의 조대 입경 (D90) 은, 1 ~ 30 ㎛ 인 것이 바람직하다. 조대 입경이 작은 입자를 제작하는 경우에는, 반응액 중의 실리카원의 농도를 낮출 필요가 있어, 생산성이 악화되기 때문에, 생산 효율의 관점에서, 조대 입경은 1 ㎛ 이상인 것이 바람직하다. 또, 조대 입경이 지나치게 크면, 수지 조성물을 막으로 성형했을 때, 입자 형성의 원인이 되기 때문에, 30 ㎛ 이하인 것이 바람직하다. 조대 입경은, 하한은 3 ㎛ 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 ㎛ 이상이 가장 바람직하고, 또 상한은 30 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 25 ㎛ 이하가 보다 바람직하고, 20 ㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 15 ㎛ 이하가 가장 바람직하다.

[0060] 또한, 조대 입경도 상기한 바와 같이, 레이저 산란에 의해 2 차 입자의 입경을 측정함으로써 구할 수 있다.

[0061] 중공 실리카 입자의 쉘 두께는, 1 차 입자의 직경 1 에 대해, 0.01 ~ 0.3 인 것이 바람직하다. 쉘 두께가 1 차 입자의 직경 1 에 대해 0.01 보다 작으면, 중공 실리카 입자의 강도가 저하되는 경우가 있다. 이 비가 0.3 보다 크면 내부의 공간부가 작아져 버려, 중공 형상인 것에 의한 특성이 나오지 않게 되어 버린다.

[0062] 쉘 두께는, 1 차 입자의 직경 1 에 대해, 0.02 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.03 이상이 더욱 바람직하고, 또 0.2 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1 이하가 더욱 바람직하다.

[0063] 여기서, 쉘 두께는, 투과형 전자 현미경 (TEM) 에 의해 개개의 입자의 쉘 두께를 측정함으로써 구할 수 있다.

[0064] 중공 실리카 입자는 내부에 공간부를 갖기 때문에, 입자 내부에 물질을 내포할 수 있다. 본 발명의 중공 실리카 입자는 쉘층이 치밀하기 때문에 각종 용매가 침투하기 어려운 것이지만, 파손 입자가 존재하면, 내부로 용매가 침입한다. 따라서, 파손 입자의 비율로 흡유량이 변화된다.

[0065] 중공 실리카 입자의 흡유량은, 15 ~ 1300 mL/100 g 인 것이 바람직하다. 흡유량이 15 mL/100 g 이상이면 수지 조성물에 사용했을 때에 수지와의 밀착성을 확보할 수 있고, 1300 mL/100 g 이하이면 수지 조성물에 사용했을 때에 수지의 강도를 담보할 수 있어, 조성물의 점도를 저하시킬 수 있다.

[0066] 흡유량이 많으면 수지 조성물에 함유했을 때에 그 조성물의 점성이 높아지는 점에서, 중공 실리카 입자의 흡유량은, 1000 mL/100 g 이하인 것이 보다 바람직하고, 700 mL/100 g 이하가 더욱 바람직하고, 500 mL/100 g 이하가 특히 바람직하고, 200 mL/100 g 이하가 가장 바람직하다. 또, 흡유량이 지나치게 낮으면 분체와 수지의 밀착성이 악화되는 경우가 있기 때문에, 20 mL/100 g 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0067] 흡유량의 측정은, JIS K 5101-13-2 : 2004 에 따라 측정할 수 있고, 끓인 아마인유를 사용하는 것이 바람직하다.

[0068] 또한, 상기한 바와 같은 파손 입자의 비율과 흡유량의 관계로부터, 파손 입자의 비율을 조정함으로써 흡유량을 조정할 수 있다. 또한, 1 차 입자간의 공간도 기름을 유지할 수 있는 공간인 점에서, 1 차 입자가 응집한 2 차 입자의 메디안 직경이 크면 흡유량이 많아지고, 2 차 입자의 메디안 직경이 작으면 흡유량이 적어지는 것을 생각할 수 있다.

[0069] 중공 실리카 입자는, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr 및 Ba 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 금속 M 을 함유하는 것이 바람직하다. 중공 실리카 입자에 금속 M 이 포함됨으로써, 소성시에 플럭스로서 작용하고, 비표면적이 저하되어 유전 정접을 낮출 수 있다.

[0070] 금속 M 은 중공 실리카 입자의 제조에 있어서, 반응 공정으로부터 세정 공정의 사이에 함유된다. 예를 들어, 반응 공정에 있어서, 실리카의 쉘을 형성할 때의 반응 용액 중에 상기 금속 M 의 금속염을 첨가하는 것이나, 중공 실리카 전구체를 베이킹하기 전에 상기 금속 M 의 금속 이온을 포함하는 용액으로 세정함으로써, 중공 실리카 입자에 금속 M 을 함유할 수 있다.

[0071] 본 발명에 있어서, 중공 실리카 입자에 포함되는 금속 M 의 농도는, 50 질량ppm 이상 1 질량% 이하인 것이 바람직하다. 금속 M 의 농도의 총합이 50 질량ppm 이상이면 소성시의 플럭스 효과에 의해 결합 실란올기의 축합이 촉진되어, 잔존하는 실란올기를 줄일 수 있으므로, 유전 정접을 저하시킬 수 있다. 금속 M 의 농도가 지나치게 높으면, 실리카와 반응하여 규산염이 되는 성분이 많아져, 중공 실리카 입자의 흡습성이 악화되는 경우가 있기 때문에, 1 질량% 이하로 함유하는 것이 바람직하다. 금속 M 의 농도는, 100 질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 150 ppm 이상이 더욱 바람직하고, 또, 1 질량% 이하가 바람직하고, 5000 질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 1000 질량ppm 이하가 가장 바람직하다.

[0072] 금속 M 의 측정 방법은, 중공 실리카 입자에 과염소산과 불산을 더해 강열하여 주성분의 규소를 제거한 후에 ICP 발광 분석으로 측정할 수 있다.

[0073] 또, 실리카 원료로서 알칼리 금속 규산염을 사용하는 경우에는, 실리카 원료로서 규소알콕시드를 사용하는 경우에 비해, 얻어지는 중공 실리카 입자의 쉘층에 원료 유래의 탄소 (C) 성분은 적어진다.

[0074] 본 발명의 중공 실리카 입자는, 그 중공 실리카 입자를 포함하는 혼련물을 하기 측정 방법에 의해 측정했을 때의 점도가 10000 mPa·s 이하인 것이 바람직하다.

[0075] (측정 방법)

[0076] 아르곤 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도를 A (g/㎤) 로 하여, 끓인 아마인유 6 질량부와 중공 실리카 입자 (6 × A/2.2) 질량부를 혼합하고, 2000 rpm 으로 3 분간 혼련하여 얻은 혼련물을, 회전식 레오미터를 사용하여 전단 속도 1 s^{-1} 로 30 초 측정하고, 30 초 시점에서의 점도를 구한다.

[0077] 상기 측정 방법에 의해 구한 혼련물의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 10000 mPa·s 이하이면, 중공 실리카 입자를 포함하는 수지 조성물의 성형·성막시에 첨가하는 용제량을 감소시켜, 건조 속도를 빠르게 할 수 있어 생산성을 향상시킬 수 있다. 또, 실리카 분말의 입경에 따른 밀도와 비표면적의 곱이 커지면, 수지 조성물에 첨가했을 때에 점도가 상승하기 쉬워지지만, 본 발명의 중공 실리카 입자는, 밀도와 비표면적의 곱이 작기 때문에 수지 조성물의 점도 상승을 억제할 수 있다. 혼련물의 점도는, 8000 mPa·s 이하인 것이 보다 바람직하고, 5000 mPa·s 이하가 더욱 바람직하고, 4000 mPa·s 이하가 가장 바람직하다.

[0078] 상기 혼련물의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도는, 낮을수록 수지 조성물의 도공성이 향상되고, 생산성이 향상되기

때문에 하한치는 특별히 한정되지 않는다.

[0079] 실리카 입자는, ^{29}Si-NMR 에 의한 스펙트럼의 귀속에 있어서, SiO_4 사면체의 연결 정도에 따라, Q1 ~ Q4 로 표현되는 4 종의 기본 구조로 분류된다. Q1 ~ Q4 는, 각각 이하와 같다.

[0080] Q1 은, Si 의 주위에 산소를 개재하여 1 개의 Si 를 갖는 구조 단위를 말하고, SiO_4 사면체가 다른 1 개의 SiO_4 사면체와 연결되어 있고, 고체 ^{29}Si-DD/MAS-NMR 스펙트럼에 있어서 -80 ppm 부근에 피크를 갖는다.

[0081] Q2 는, Si 의 주위에 산소를 개재하여 2 개의 Si 를 갖는 구조 단위를 말하고, SiO_4 사면체가 다른 2 개의 SiO_4 사면체와 연결되어 있고, 고체 ^{29}Si-DD/MAS-NMR 스펙트럼에 있어서 -91 ppm 부근에 피크를 갖는다.

[0082] Q3 은, Si 의 주위에 산소를 개재하여 3 개의 Si 를 갖는 구조 단위를 말하고, SiO_4 사면체가 다른 3 개의 SiO_4 사면체와 연결되어 있고, 고체 ^{29}Si-DD/MAS-NMR 스펙트럼에 있어서 -101 ppm 부근에 피크를 갖는다.

[0083] Q4 는, Si 의 주위에 산소를 개재하여 4 개의 Si 를 갖는 구조 단위를 말하고, SiO_4 사면체가 다른 4 개의 SiO_4 사면체와 연결되어 있고, 고체 ^{29}Si-DD/MAS-NMR 스펙트럼에 있어서 -110 ppm 부근에 피크를 갖는다.

[0084] 본 발명의 중공 실리카 입자는, 고체 ^{29}Si-DD/MAS-NMR 에 의해 측정한, 실란올기 유래의 OH 기를 갖지 않는 Q4 구조에 대한 실란올기 유래의 OH 기를 1 개 갖는 Q3 구조의 몰비율 (Q3/Q4) 이, 2 ~ 40 % 인 것이 바람직하다. Q3/Q4 가 40 % 이하이면, 실란올량을 억제할 수 있어, 유전 정접이 개선된다. Q3/Q4 가, 2 % 미만인 것을 얻는 것은, 고온에서 소성할 필요가 있고, 그 때에 중공 실리카의 중공부가 수축되어 버리기 때문에, 얻는 것이 실질적으로 어렵다. 또, Q3/Q4 는 30 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 % 이하가 더욱 바람직하다.

[0085] 중공 실리카 입자의 Q3/Q4 는, 이하와 같이 측정한다.

[0086] 중공 실리카 입자 분말을 측정 샘플로 한다. 400 ㎒ 의 핵자기 공명 장치를 사용하고, 직경 7.5 ㎜ 의 CP/MAS 용 프로브를 장착하고, 관측핵을 ^{29}Si 로 하고, DD/MAS 법으로 측정한다. 측정 조건은, ^{29}Si 공명 주파수를 79.43 ㎒, ^{29}Si 90° 펄스폭을 5 μ초, 1H 공명 주파수를 399.84 ㎒, 1H 디커플링 주파수를 50 kHz, MAS 회전수를 4 kHz, 스펙트럼 폭을 30.49 kHz, 측정 온도를 23 ℃ 로 한다. 데이터 해석은, 푸리에 변환 후의 스펙트럼의 각 피크에 대해, 로렌츠 파형과 가우스 파형의 혼합에 의해 작성한 피크 형상의 중심 위치, 높이, 반치폭을 가변 파라미터로 하여, 비선형 최소 이승법에 의해 최적화 계산을 실시한다. Q1, Q2, Q3 및 Q4 의 4 개의 구조 단위를 대상으로 하고, 얻어진 Q1 의 함유율, Q2 의 함유율, Q3 의 함유율 및 Q4 의 함유율로부터, Q3 과 Q4 의 몰비율을 산출한다.

[0087] 본 실시형태에 있어서, 실리카 입자의 실란올기의 함유율은, CP/MAS 법 (Cross Polarization/Magic Angle Spinning) 이 아니라, DD/MAS 법 (Dipolar Decoupling/Magic Angle Spinning) 에 의해 측정된 것이다.

[0088] CP/MAS 법이면, ^{1}H 가 근방에 존재하는 Si 를 증감하여 검출하기 때문에, 얻어지는 피크가 Q1 의 함유율, Q2 의 함유율, Q3 의 함유율 및 Q4 의 함유율을 정확하게 반영하지 않는다.

[0089] 한편, DD/MAS 법은, CP/MAS 법과 같은 증감 효과가 없기 때문에, 얻어지는 피크가 Q1 의 함유율, Q2 의 함유율, Q3 의 함유율 및 Q4 의 함유율을 정확하게 반영하여, 정량적인 해석에 적합하다.

[0090] 중공 실리카 입자의 세공 용적은, 0.2 ㎤/g 이하인 것이 바람직하다.

[0091] 세공 용적이 0.2 ㎤/g 보다 크면 수분을 흡착하기 쉬워져, 수지 조성물의 유전 손실이 악화되는 경우가 있다. 세공 용적은, 0.15 ㎤/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1 ㎤/g 이하가 더욱 바람직하고, 0.05 ㎤/g 이하가 특히 바람직하다.

[0092] 세공 용적은, 비표면적·세공 분포 측정 장치 (예를 들어, 마이크로 트랙·벨사 제조「BELSORP-miniII」, 마이크로메리틱사 제조「트라이스타 II」등) 를 사용한 질소 흡착법에 기초하는 BJH 법에 의해 구한다.

[0093] 중공 실리카 입자의 표면은, 실란 커플링제에 의해 처리되어 있는 것이 바람직하다.

[0094] 중공 실리카 입자의 표면이 실란 커플링제에 의해 처리되어 있음으로써, 표면 실란올기의 잔존량이 적어져, 표면이 소수화되어, 수분 흡착을 억제하여 유전 손실을 향상시킬 수 있음과 함께, 수지 조성물로 할 때에, 수지와의 친화성이 향상되어, 분산성이나, 수지 제막 후의 강도가 향상된다.

[0095] 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.

[0096] 실란 커플링제의 부착량으로는, 중공 실리카 입자의 입자 100 질량부에 대해, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 1.5 질량부 이상이 보다 바람직하고, 2 질량부 이상이 더욱 바람직하고, 또 10 질량부 이하인 것이 바람직하고, 8 질량부 이하가 보다 바람직하고, 5 질량부 이하가 더욱 바람직하다. 즉, 실란 커플링제의 부착량은, 중공 실리카 입자의 입자 100 질량부에 대해 1 ~ 10 질량부의 범위인 것이 바람직하다.

[0097] 중공 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.

[0098] 본 발명의 중공 실리카 입자는, 1 GHz 에서의 비유전율이 1.3 ~ 5.0 인 것이 바람직하다. 특히 분체의 유전율 측정에 있어서, 10 GHz 이상에서는 샘플 스페이스가 작아져 측정 정밀도가 악화되므로, 본 발명에서는 1 GHz 에서의 측정치를 채용한다. 1 GHz 에서의 비유전율이 상기 범위이면, 전자 기기에 요구되는 저비유전율을 달성할 수 있다. 또한, 1 GHz 에서의 비유전율이 1.3 미만인 중공 실리카 입자를 합성하는 것은, 실질적으로 곤란하다.

[0099] 1 GHz 에서의 비유전율은, 하한이 1.3 이상인 것이 바람직하고, 1.4 이상이 보다 바람직하다. 또 상한은 4.5 이하인 것이 보다 바람직하고, 4.0 이하가 더욱 바람직하고, 3.5 이하가 특히 바람직하고, 3.0 이하가 특히 더 바람직하고, 2.5 이하가 가장 바람직하다.

[0100] 또, 본 발명의 중공 실리카 입자는, 1 GHz 에서의 유전 정접이 0.0001 ~ 0.05 인 것이 바람직하다. 1 GHz 에서의 유전 정접이 0.05 이하이면, 전자 기기에 요구되는 저비유전율을 달성할 수 있다. 또, 1 GHz 에서의 유전 정접이 0.0001 미만인 중공 실리카 입자를 합성하는 것은, 실질적으로 곤란하다.

[0101] 1 GHz 에서의 유전 정접은, 하한이 0.0002 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.0003 이상이 더욱 바람직하다. 또 상한은 0.01 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.005 이하가 더욱 바람직하고, 0.003 이하가 보다 더 바람직하고, 0.002 이하가 특히 바람직하고, 0.0015 이하가 특히 더 바람직하고, 0.0010 이하가 가장 바람직하다.

[0102] 비유전율 및 유전 정접은, 전용의 장치 (예를 들어, 키컴 주식회사 제조「벡터 네트워크 애널라이저 E5063A」) 를 사용하고, 섭동 방식 공진기법으로 측정할 수 있다.

[0103] (수지 조성물 및 슬러리 조성물)

[0104] 본 발명의 중공 실리카 입자는, 수지와 혼합하여, 수지 조성물로서 사용할 수 있다.

[0105] 본 실시형태에 관련된 수지 조성물은, 본 발명의 중공 실리카 입자와 수지를 포함한다. 수지 조성물 중의 중공 실리카 입자의 함유율은 5 ~ 70 질량% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 50 질량% 가 보다 바람직하다.

[0106] 수지로는, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 불포화 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르 등의 폴리에스테르 ; 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체 (PFA), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (FEP), 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체 (ETFE) 등의 불소 수지 ; 에폭시 수지 ; 실리콘 수지 ; 페놀 수지 ; 멜라민 수지 ; 우레아 수지 ; 폴리이미드 ; 폴리아미드이미드 ; 폴리에테르이미드 ; 폴리아미드 ; 폴리페닐렌에테르 ; 폴리페닐렌술파이드 ; 폴리술폰 ; 액정 폴리머 ; 폴리에테르술폰 ; 폴리카보네이트 ; 말레이미드 변성 수지 ; ABS (아크릴로니트릴 · 부타디엔 · 스티렌) 수지 ; AAS (아크릴로니트릴-아크릴 고무 · 스티렌) 수지 ; AES (아크릴로니트릴 · 에틸렌 · 프로필렌 · 디엔 고무-스티렌) 수지 등으로부터 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 수지 조성물에 있어서의 유전 정접은 수지의 특성에 따라서도 달라지므로, 이들을 고려하여 사용할 수지를 선택하면 된다.

[0107] 또, 본 발명의 중공 실리카 입자는, 슬러리 조성물의 충전재로서 사용할 수 있다. 슬러리 조성물은, 수계 또는 유계의 매체 중에 본 발명의 중공 실리카 입자를 분산시킨 진흙 형상의 조성물을 말한다.

[0108] 슬러리 조성물 중, 중공 실리카 입자를, 1 ~ 40 질량% 포함하는 것이 바람직하고, 5 ~ 40 질량% 포함하는

것이 보다 바람직하다.

[0109] 유계의 매체로는, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 2-프로판올, 2-메톡시 에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 2-아세톡시-1-메톡시프로판, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, N,N-디메틸포름아미드, 메틸이소부틸케톤, N-메틸피롤리돈, n-헥산, 시클로헥산, 시클로헥사논 및 혼합물인 나프타 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 혼합물로서 사용해도 된다.

[0110] 수지 조성물 및 슬러리 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.

[0111] 또한, 본 발명의 중공 실리카 입자를 포함하는 수지 조성물을 사용하여 수지 필름을 제작했을 때, 그 비유전율이, 주파수 10 GHz 에 있어서 2.0 ~ 3.5 인 것이 바람직하고, 하한은, 2.2 이상이 보다 바람직하고, 2.3 이상이 더욱 바람직하고, 또 상한은, 3.2 이하가 보다 바람직하고, 3.0 이하가 더욱 바람직하다. 수지 필름의 주파수 10 GHz 에서의 비유전율이 상기 범위이면, 전기 특성이 우수하므로 전자 기기나 통신 기기 등에 대한 이용을 기대할 수 있다.

[0112] 또, 수지 필름의 유전 정접은, 주파수 10 GHz 에 있어서 0.01 이하인 것이 바람직하고, 0.008 이하가 보다 바람직하고, 0.0065 이하가 더욱 바람직하다. 수지 필름의 주파수 10 GHz 에서의 유전 정접이 상기 범위이면, 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.

[0113] 수지 필름의 비유전율 및 유전 정접은, 스플릿 포스트 유전체 공진기 (SPDR) (예를 들어, Agilent Technologies 사 제조) 를 사용하여 측정할 수 있다.

[0114] 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.

[0115] 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 측정하고, 평균을 산출함으로써 구해진다.

[0116] 또, 상기 수지 필름을 금속과 적층했을 때의 필 강도가, 30 N/㎜ 이상인 것이 바람직하다. 필 강도가 상기 범위에 있음으로써, 적층 후의 하류 프로세스 이후에 있어서 금속과 수지 조성물의 박리가 억제된다. 필 강도는 30 N/㎜ 이상이 바람직하고, 40 N/㎜ 이상이 보다 바람직하고, 50 N/㎜ 이상이 가장 바람직하다.

[0117] 필 강도는, 수지 조성물을 금속과 적층한 후, 90° 박리 시험기 등을 사용하여 측정할 수 있다.

[0118] (중공 실리카 입자의 제조 방법)

[0119] 본 발명의 중공 실리카 입자의 제조 방법으로는, 예를 들어, 수상, 유상, 및 계면 활성제를 포함하는 수중유형 에멀션을 사용하고, 에멀션 중에서 중공 실리카 전구체를 얻고, 이 전구체로부터 중공 실리카 입자를 얻는 방법을 들 수 있다. 이 수중유형 에멀션은, 수중에 유상이 분산된 에멀션이고, 이 에멀션에 실리카 원료가 첨가되면 유적에 실리카 원료가 부착되어, 오일 코어-실리카 쉘 입자를 형성할 수 있다.

[0120] 본 발명의 중공 실리카 입자의 제조 방법은, 수상, 유상 및 계면 활성제를 포함하는 수중유형 에멀션을 제작하고, 이 수중유형 에멀션을 0.5 ~ 240 시간 정치하고, 수중유형 에멀션 중에서 코어의 외주에 실리카를 포함하는 쉘층이 형성된 중공 실리카 전구체를 얻고, 중공 실리카 전구체로부터 코어를 제거하고, 열처리하는 것을 포함한다. 상기 중공 실리카 전구체를 얻을 때에는, 수중유형 에멀션에 제 1 실리카 원료를 첨가하고, 1 단째 쉘을 형성하고, 1 단째 쉘이 형성된 에멀션에 제 2 실리카 원료를 첨가하고, 2 단째 쉘을 형성함으로써 코어의 외주에 쉘층을 형성하는 것이 바람직하다.

[0121] 이하, 수중유형 에멀션을 간단히 에멀션이라고도 기재한다. 또, 제 1 실리카 원료가 첨가되어 생성되고 또한 제 2 실리카 원료가 첨가되기 전의 오일 코어-실리카 쉘 입자가 분산된 분산액, 및, 제 2 실리카 원료가 첨가된 후의 오일 코어-실리카 쉘 입자가 분산된 분산액도, 에멀션이라고 기재하는 경우가 있다. 후자의 제 2 실리카 원료가 첨가된 후의 오일 코어-실리카 쉘 입자가 분산된 분산액은 중공 실리카 전구체 분산액과 동등한 것이어도 된다.

[0122] <1 단째 쉘의 형성>

[0123] 먼저, 수상, 유상, 및 계면 활성제를 포함하는 수중유형 에멀션에 제 1 실리카 원료를 첨가하고, 1 단째 쉘을 형성한다.

[0124] 에멀션의 수상은, 주로 물을 용매로서 포함한다. 수상에는, 수용성의 유기 액체, 수용성 수지 등의 첨가제가 추가로 첨가되어도 된다. 수상에 있어서의 물의 비율은 50 ~ 100 질량% 가 바람직하고, 90 ~ 100 질량% 가 보다 바람직하다.

[0125] 에멀션의 유상은, 수상 성분과 상용하지 않는 비수용성의 유기 액체를 포함하는 것이 바람직하다. 이 유기 액체가 에멀션 중에서 액적이 되어, 중공 실리카 전구체의 오일-코어 부분을 형성한다.

[0126] 유기 액체로는, 예를 들어, n-헥산, 이소헥산, n-헵탄, 이소헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, n-노난, 이소노난, n-펜탄, 이소펜탄, n-데칸, 이소데칸, n-도데칸, 이소도데칸, 펜타데칸 등의 지방족 탄화수소류, 혹은 그들의 혼합물인 파라핀계 기유, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헥센 등의 지환식 탄화수소류, 혹은 그들의 혼합물인 나프텐계 기유, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 쿠멘, 메시틸렌, 테트랄린, 스티렌 등의 방향족 탄화수소류, 프로필에테르, 이소프로필에테르 등의 에테르류, 아세트산에틸, 아세트산-n-프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산-n-부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산-n-아밀, 아세트산이소아밀, 락트산부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산부틸, 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산부틸 등의 에스테르류, 팜유, 대두유, 채종유 등의 식물유, 하이드로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 퍼플루오로폴리에테르 등의 불소계 용제 등을 들 수 있다. 또, 쉘 형성 반응 온도에서 소수성 액체가 되는 폴리옥시알킬렌글리콜을 사용할 수도 있다. 예를 들어, 폴리프로필렌글리콜 (분자량 1000 이상), 옥시에틸렌 단위의 비율이 20 질량% 미만이고, 담점 (1 질량% 수용액) 이 40 ℃ 이하, 바람직하게는, 20 ℃ 이하의 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 공중합체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌형의 블록 공중합체가 바람직하게 사용된다.

[0127] 이들은 단독으로, 또는, 단일상으로 유상을 형성하는 범위에서 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0128] 유기 액체로는, 탄소수 8 ~ 16, 특히 탄소수 9 ~ 12 의 탄화수소가 바람직하다. 유기 액체는, 조작성, 화기에 대한 안전성, 중공 실리카 전구체와 유기 액체의 분리성, 중공 실리카 입자의 형상 특성, 물에 대한 유기 액체의 용해성 등을 종합적으로 고려하여 선정된다. 탄소수가 8 ~ 16 인 탄화수소는, 그 화학적 안정성이 양호하면, 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 탄화수소여도 되고, 탄소수가 상이한 탄화수소를 혼합하여 사용해도 된다. 탄화수소로는, 포화 탄화수소가 바람직하고, 직사슬형 포화 탄화수소가 보다 바람직하다.

[0129] 유기 액체의 인화점으로는, 20 ℃ 이상의 것이 바람직하고, 40 ℃ 이상의 것이 보다 바람직하다. 인화점이 20 ℃ 미만인 유기 액체를 사용하는 경우, 인화점이 지나치게 낮기 때문에, 방화상, 작업 환경상의 대책이 필요하다.

[0130] 에멀션은, 유화 안정성을 높이기 위해서, 계면 활성제를 포함한다. 계면 활성제는, 수용성 또는 수분산성이 바람직하고, 수상에 첨가하여 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 비이온성 계면 활성제이다.

[0131] 비이온성 계면 활성제로는, 예를 들어, 하기 계면 활성제를 들 수 있다.

[0132] 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 공중합체계 계면 활성제,

[0133] 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산에스테르계 계면 활성제 : 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노올레에이트,

[0134] 폴리옥시에틸렌 고급 알코올에테르계 계면 활성제 : 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르,

[0135] 폴리옥시에틸렌 지방족 에스테르계 계면 활성제 : 폴리옥시에틸렌글리콜모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌글리콜모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌글리콜모노올레에이트,

[0136] 글리세린 지방산에스테르계 계면 활성제 : 스테아르산모노글리세라이드, 올레산모노글리세라이드.

[0137] 또한, 폴리옥시에틸렌소르비톨 지방산에스테르계 계면 활성제, 자당 지방산에스테르계 계면 활성제, 폴리글리세

린 지방산에스테르계 계면 활성제, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유계 계면 활성제 등을 사용해도 된다.

[0138] 이들은 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0139] 상기한 비이온성 계면 활성제 중에서도, 소르비탄 지방산에스테르 및 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 공중합체계 계면 활성제가 바람직하게 사용된다. 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 공중합체는, 폴리옥시에틸렌 블록 (EO) 과 폴리옥시프로필렌 블록 (PO) 이 결합된 블록 공중합체이다. 블록 공중합체로는, EO-PO-EO 블록 코폴리머, EO-PO 블록 코폴리머 등을 들 수 있고, 바람직하게는 EO-PO-EO 블록 코폴리머이다. EO-PO-EO 블록 코폴리머의 옥시에틸렌 단위의 비율은, 20 질량% 이상이 바람직하고, 30 질량% 이상이 보다 바람직하다.

[0140] 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 공중합체의 중량 평균 분자량은, 3,000 ~ 27,000 이 바람직하고, 6,000 ~ 19,000 이 보다 바람직하다.

[0141] 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 공중합체 전체에 대해, 폴리옥시에틸렌 블록의 합계량은 40 ~ 90 질량% 가 바람직하고, 폴리옥시프로필렌 블록의 합계량은 10 ~ 60 질량% 가 바람직하다.

[0142] 계면 활성제의 사용량은, 계면 활성제의 종류, 계면 활성제의 친수성 혹은 소수성의 정도를 나타내는 지표인 HLB (Hydrophile-lipophile balance), 목적으로 하는 실리카 입자의 입자경 등의 조건에 따라 상이하지만, 수상 중의 함유량이 500 ~ 20,000 질량ppm 이 바람직하고, 1,000 ~ 10,000 질량ppm 이 보다 바람직하다. 500 질량ppm 이상에서, 에멀션을 보다 안정화시킬 수 있다. 또, 20,000 질량ppm 이하에서, 중공 실리카 입자에 잔류하는 계면 활성제의 양을 줄일 수 있다.

[0143] 수상과 유상은, 질량비로, 200 : 1 ~ 5 : 1 로 배합해도 되고, 바람직하게는 100 : 1 ~ 9 : 1 이다.

[0144] 수중유형 에멀션의 제작 방법은, 이하로 한정되지 않는다. 사전에 수상 및 유상을 각각 조제해 두고, 수상에 유상을 첨가하여, 충분히 혼합 내지 교반시킴으로써 제작할 수 있다. 또한 물리적으로 강한 전단력을 부여하는 초음파 유화, 교반식 유화, 고압 유화 등의 방법을 적용할 수 있다. 또, 미세 구멍을 갖는 막을 통과시켜 미세하게 한 유상을 수상 중에 분산시키는 막 유화법이나, 계면 활성제를 유상에 용해시킨 후에 수상을 더해 유화를 실시하는 전상 유화법, 계면 활성제가 담점 부근의 온도를 경계로 수용성으로부터 유용성으로 변화하는 것을 이용한 전상 온도 유화법 등의 방법이 있다. 이들 유화 방법은, 목적으로 하는 입자경, 입도 분포 등의 특정에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0145] 얻어지는 중공 실리카 입자를 소입자경화하고, 입도 분포를 좁히기 위해서, 수상 중에 유상이 충분히 분산되어 유화되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 혼합액은, 10 bar 이상, 바람직하게는 20 bar 이상의 압력으로 고압 호모게나이저를 사용하여 유화할 수 있다.

[0146] 본 발명에 있어서, 얻어진 수중유형 에멀션을 에이징하는 공정을 마련한다. 에이징하는 공정을 실시함으로써, 미소한 에멀션이 우선적으로 성장하고, 얻어지는 중공 실리카의 1 차 입경이 균일해져, 1 차 입자경의 분포가 좁아진다. 이로써, Ar 밀도와 BET 비표면적의 곱 (A × B) 을 작게 할 수 있다. 에이징의 시간은, 0.5 ~ 240 시간이다. 에이징의 시간이 0.5 시간 이상이면, 1 차 입자의 입경의 균일성이 높아지고, 240 시간 이내이면, 생산성이 좋다. 에이징의 시간은, 0.5 ~ 96 시간인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 48 시간이 가장 바람직하다.

[0147] 또, 에이징의 온도는, 5 ~ 80 ℃ 가 바람직하고, 20 ~ 70 ℃ 가 보다 바람직하고, 20 ~ 55 ℃ 가 가장 바람직하다.

[0148] 1 단째 쉘의 형성 공정에서는, 수중유형 에멀션에, 제 1 실리카 원료를 첨가 한다.

[0149] 제 1 실리카 원료로는, 예를 들어, 수용성 실리카가 용해된 수용액, 고체 실리카가 분산된 수성 분산액, 이들의 혼합물, 그리고, 알칼리 금속 규산염, 활성 규산 및 규소알콕시드로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상 또는 그들의 수용액 또는 수분산액을 들 수 있다. 이들 중 알칼리 금속 규산염, 활성 규산 및 규소알콕시드로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상 또는 그들의 수용액 또는 수분 산액이, 입수 용이성이 높은 점에서 바람직하다.

[0150] 고체 실리카로는, 예를 들어, 유기 규소 화합물을 가수분해하여 얻어진 실리카 졸, 시판되는 실리카 졸을 들 수 있다.

[0151] 알칼리 금속 규산염의 알칼리 금속으로는, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 등을 들 수 있고, 그 중에서도 입수의 용이함, 경제적 이유에 의해 나트륨이 바람직하다. 즉 알칼리 금속 규산염으로는, 규산나트륨이

바람직하다. 규산나트륨은, $Na_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ 로 나타내는 조성을 갖는다. 나트륨과 규산의 비율은, Na_2O/SiO_2 의 몰비 n 으로 1.0 ~ 4.0 이 바람직하고, 2.0 ~ 3.5 가 더욱 바람직하다.

[0152] 활성 규산은 알칼리 금속 규산염을 양이온 교환 처리에 의해 알칼리 금속을 수소로 치환하여 얻어지는 것이며, 이 활성 규산의 수용액은 약산성을 나타낸다. 양이온 교환에는, 수소형 양이온 교환 수지를 사용할 수 있다.

[0153] 알칼리 금속 규산염 및 활성 규산은, 물에 용해 내지 분산시키고 나서, 에멀션에 첨가하는 것이 바람직하다. 알칼리 금속 규산염 및 활성 규산 수용액의 농도는, SiO_2 농도로서 3 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 25 질량% 가 더욱 바람직하다.

[0154] 규소 알콕시드로는, 예를 들어, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란 등의 테트라알킬실란류를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0155] 또, 실리카 원료와 함께, 다른 금속 산화물 등을 혼합함으로써, 복합 입자를 얻는 것도 가능하다. 다른 금속 산화물로는, 이산화티탄, 산화아연, 산화세륨, 산화구리, 산화철, 산화주석 등을 들 수 있다.

[0156] 제 1 실리카 원료로는, 상기한 실리카 원료를 단독으로, 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 제 1 실리카 원료로서, 알칼리 금속 규산염 수용액, 특히 규산나트륨 수용액을 사용하는 것이 바람직하다.

[0157] 제 1 실리카 원료의 수중유형 에멀션에 대한 첨가는, 산성 조건하에서 실시하는 것이 바람직하다. 산성 환경하에서 실리카 원료를 첨가함으로써, 실리카 미립자를 발생시켜 네트워크를 만듦으로써 1 단째의 피막이 형성된다. 반응 온도는 80 ℃ 이하인 것이 에멀션의 안정성 유지를 위해서 바람직하고, 70 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 60 ℃ 이하가 더욱 바람직하고, 50 ℃ 이하가 특히 바람직하고, 40 ℃ 이하가 가장 바람직하다. 또, 피막의 두께를 균일하게 하기 위해서 실리카 미립자의 네트워크 형성 속도를 제어하는 관점에서, 4 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 10 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 15 ℃ 이상이 더욱 바람직하고, 20 ℃ 이상이 특히 바람직하고, 25 ℃ 이상이 가장 바람직하다. 즉, 반응 온도는 4 ~ 80 ℃ 의 범위인 것이 바람직하다.

[0158] 수중유형 에멀션의 pH 는, 피막의 두께를 보다 균일하게 하고, 얻어지는 중공 실리카의 실리카 쉘층을 보다 치밀하게 한다는 관점에서, 3 미만으로 하는 것이 보다 바람직하고, 2.5 이하가 더욱 바람직하고, 또, 1 이상인 것이 보다 바람직하다. 즉, 수중유형 에멀션의 pH 는 1 이상 3 미만의 범위인 것이 바람직하다.

[0159] 수중유형 에멀션의 pH 를 산성으로 하려면, 산을 첨가하는 것을 들 수 있다.

[0160] 산으로는, 예를 들어, 염산, 질산, 황산, 아세트산, 과염소산, 브롬화수소 산, 트리클로로아세트산, 디클로로아세트산, 메탄술폰산, 벤젠술폰산 등을 들 수 있다.

[0161] 제 1 실리카 원료의 첨가에서는, 제 1 실리카 원료의 첨가량은, 에멀션 중에 포함되는 유상 100 질량부에 대해, 제 1 실리카 원료 중의 SiO_2 가 1 ~ 50 질량부가 되도록 하는 것이 바람직하고, 3 ~ 30 질량부가 보다 바람직하다.

[0162] 제 1 실리카 원료의 첨가에서는, 제 1 실리카 원료를 첨가 후, 에멀션의 pH 를 산성으로 유지한 상태에서, 1 분 이상 유지하는 것이 바람직하고, 5 분 이상이 보다 바람직하고, 10 분 이상이 더욱 바람직하다.

[0163] 다음으로, 제 1 실리카 원료가 첨가된 에멀션의 pH 를 3 이상 7 이하 (약산성으로부터 중성) 로 유지하는 것이 바람직하다. 이로써, 제 1 실리카 원료를 유적의 표면에 고정화할 수 있다.

[0164] 예를 들어, 제 1 실리카 원료를 첨가한 에멀션에 염기를 첨가함으로써, 에멀션의 pH 를 3 이상으로 하는 방법이 있다.

[0165] 염기로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물, 수산화마그네슘, 수산화칼슘 등의 알칼리 토금속 수산화물, 암모니아, 아민류 등을 들 수 있다.

[0166] 혹은 음이온 교환 처리에 의해 할로겐 이온 등의 음이온을 수산화물 이온으로 교환하는 방법을 사용해도 된다.

[0167] 염기를 첨가할 때에는, 제 1 실리카 원료가 첨가된 에멀션을 교반하면서 염 기를 서서히 첨가하여, 에멀션의 pH 를 서서히 상승시키는 것이 바람직하다. 교반이 약하거나, 다량의 염기를 한 번에 투입하거나 하면, 에멀션의 pH 가 불균일해져, 1 층째의 피막의 두께가 불균일해지는 경우가 있다.

[0168] 에멀션은, 교반하면서 유지하는 것이 바람직하다. 이 유지 시간은, 10 분 이상인 것이 바람직하고, 1 시간 이상이 보다 바람직하고, 4 시간 이상이어도 된다. 이 유지 온도는 100 ℃ 이하인 것이 에멀션의 안정성 유지를 위해서 바람직하고, 95 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 90 ℃ 이하가 더욱 바람직하고, 85 ℃ 이하가 특히 바람직하다. 또, 숙성을 촉진시키기 위해서는 유지 온도는, 35 ℃ 이상이 바람직하고, 40 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 45 ℃ 이상이 특히 바람직하다. 즉, 에멀션의 유지 온도는 35 ~ 100 ℃ 의 범위인 것이 바람직하다.

[0169] <2 단째 쉘의 형성>

[0170] 다음으로, 알칼리 금속 이온 존재하, 에멀션에 제 2 실리카 원료를 첨가한다. 이로써, 중공 실리카 전구체 분산액이 얻어진다. 여기서, 중공 실리카 전구체는, 오일 코어-실리카 쉘 입자로 되어 있다.

[0171] 제 2 실리카 원료의 에멀션에 대한 첨가는, 알칼리성 조건하에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0172] 제 1 실리카 원료의 첨가에서는, 유적에 대한 제 1 실리카 원료의 부착을 보다 균일하게 하기 위해서, 에멀션을 일단 산성으로 한 후에 pH 를 3 이상 7 이하 (약산성으로부터 중성) 로 하는 방법을 사용하고 있다. 이 방법에 의해 얻어지는 1 층째의 실리카층은 다공질이며, 치밀성이 불충분하기 때문에 강도가 낮아져 버린다. 제 2 실리카 원료의 첨가에 있어서, 에멀션을 알칼리성으로 함으로써, 앞서 얻어진 1 층째의 실리카층 상에, 고밀도인 2 층째의 실리카층을 형성할 수 있다.

[0173] 제 2 실리카 원료를 첨가할 때의 에멀션의 pH 는, 새로운 미립자의 발생을 억제하기 위해서, 8 이상인 것이 바람직하고, 8.5 이상이 보다 바람직하고, 8.7 이상이 더욱 바람직하고, 8.9 이상이 특히 바람직하고, 9 이상이 가장 바람직하다. 또, pH 가 지나치게 높으면 실리카의 용해도가 커지기 때문에, 13 이하인 것이 바람직하고, 12.5 이하가 보다 바람직하고, 12 이하가 더욱 바람직하고, 11.5 이하가 특히 바람직하고, 11 이하가 가장 바람직하다. 즉, 에멀션의 pH 는 8 ~ 13의 범위인 것이 바람직하다.

[0174] 수중유형 에멀션의 pH 를 알칼리성으로 하려면, 염기를 첨가하는 것을 들 수 있다. 염기로는, 상기한 것과 동일한 화합물이 사용된다.

[0175] 제 2 실리카 원료로는, 상기한 제 1 실리카 원료와 동일한 것을 단독으로, 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 제 2 실리카 원료의 첨가에서는, 규산나트륨 수용액 및 활성 규산 수용액의 적어도 일방이 바람직하게 사용된다.

[0176] 에멀션을 알칼리성 조건하에서 제 2 실리카 원료를 첨가할 때에는, 제 2 실리카 원료와 동시에 알칼리 금속 수산화물을 첨가하는 방법을 사용해도 된다. 또, 제 2 실리카 원료에 알칼리 금속 규산염으로서 규산나트륨을 사용하는 방법이어도 된다. 이 경우, 제 1 실리카 원료의 첨가 후에 pH 를 5 이상으로 한 약산성의 에멀션에, 알칼리 성분인 규산나트륨을 첨가하기 때문에, 제 2 실리카 원료를 첨가하면서 에멀션의 pH 를 알칼리성으로 유지할 수 있다. 또, 알칼리 금속 이온이 에멀션 중에 존재하게 된다.

[0177] 또한, 제 2 실리카 원료에 규산나트륨 수용액을 사용하는 경우 등에서, pH 가 지나치게 올라가 버리는 경우에는, pH 를 조정하기 위해서 산을 더해도 된다. 여기서 사용하는 산에는, 제 1 실리카 원료를 첨가할 때와 동일한 산을 사용해도 된다.

[0178] 제 2 실리카 원료의 첨가는 알칼리 금속 이온의 존재하에서 실시하는 것이 바람직하다. 이 알칼리 금속 이온은, 제 1 실리카 원료 유래, 제 2 실리카 원료 유래, pH 조정을 위해서 더한 염기 유래여도 되고, 에멀션에 대한 첨가제의 첨가 등에 의해서도 배합이 가능하다. 예를 들어, 제 1 실리카 원료 및 제 2 실리카 원료의 적어도 일방에, 알칼리 금속 규산염을 사용하는 경우이다. 또, 에멀션의 첨가제에, 알칼리 금속의 할로겐화물, 황산염, 질산염, 지방산염 등을 사용하는 경우이다.

[0179] 제 2 실리카 원료의 첨가는, 예를 들어, 제 1 실리카 원료의 첨가 후의 에멀션에, 규산나트륨 수용액 및 활성 규산 수용액 중 일방을 첨가해도 되고, 양방을 첨가해도 된다. 양방을 첨가하는 경우에는, 규산나트륨 수용액 및 활성 규산 수용액을 일괄하여 첨가해도 되고, 차례로 첨가해도 된다.

[0180] 예를 들어, 제 2 실리카 원료의 첨가는, pH 조정을 하면서, 1 층째의 실리카층 상에 대한 실리카 원료의 부착을 촉진하기 위해서, 규산나트륨 수용액을 첨가하는 공정과, 활성 규산 수용액을 첨가하는 공정을, 1 회 실시하거나 또는 2 회 이상 반복할 수 있다.

[0181] 제 2 실리카 원료는, 1 층째의 실리카층 상에 대한 실리카 원료의 부착을 촉진하기 위해서, 가열된 에멀션에 첨

가하는 것이 바람직하다. 에멀션의 온도는, 새로운 미립자의 발생을 억제하기 위해, 30 ℃ 이상이 바람직하고, 35 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 40 ℃ 이상이 더욱 바람직하고, 45 ℃ 이상이 특히 바람직하고, 50 ℃ 이상이 가장 바람직하다. 온도가 지나치게 높아지면 실리카의 용해도가 높아지기 때문에, 100 ℃ 이하가 바람직하고, 95 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 90 ℃ 이하가 더욱 바람직하고, 85 ℃ 이하가 특히 바람직하고, 80 ℃ 이하가 가장 바람직하다. 즉, 제 2 실리카 원료를 첨가할 때의 에멀션의 온도는 30 ~ 100 ℃ 의 범위인 것이 바람직하다. 가열된 에멀션을 사용한 경우, 제 2 실리카 원료의 첨가 후에는, 생성된 에멀션을 실온 (약 23 ℃) 까지 서랭하는 것이 바람직하다.

[0182] 제 2 실리카 원료의 첨가에서는, 제 2 실리카 원료의 첨가량은, 유상 100 질량부에 대해, 제 2 실리카 원료 중의 SiO_2 가 20 ~ 500 질량부가 되도록 조정되는 것이 바람직하고, 40 ~ 300 질량부가 되도록 조정되는 것이 보다 바람직하다.

[0183] 제 2 실리카 원료의 첨가에서는, 제 2 실리카 원료를 첨가 후에 에멀션의 pH 를 알칼리성으로 유지한 상태에서, 10 분 이상 유지하는 것이 바람직하다.

[0184] 제 1 실리카 원료의 첨가 및 제 2 실리카 원료의 첨가를 통해, 제 1 실리카 원료 및 제 2 실리카 원료의 첨가량의 합계량은, 유상 100 질량부에 대해, 제 1 실리카 원료 중의 SiO_2 와 제 2 실리카 원료 중의 SiO_2 의 합계가 30 ~ 500 질량부가 되도록 조정되는 것이 바람직하고, 50 ~ 300 질량부가 되도록 조정되는 것이 보다 바람직하다.

[0185] 본 발명의 실리카 쉘층은 주로 실리카로 구성되지만, 굴절률 조정 등, 필요에 따라 Ti 나 Zr 등의 다른 금속 성분을 함유시켜도 된다. 다른 금속 성분을 함유시키는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 실리카 원료를 첨가하는 공정에서 금속 졸액이나 금속염 수용액을 동시에 첨가하는 등의 방법이 사용된다.

[0186] 상기와 같이 하여 중공 실리카 전구체 분산액이 얻어진다.

[0187] 중공 실리카 전구체 분산액으로부터 중공 실리카 전구체를 얻는 방법으로는, 예를 들어, 분산액을 여과하는 방법, 가열하여 수상을 제거하는 방법, 침강 분리 혹은 원심 분리에 의해 전구체를 분리하는 방법 등이 있다.

[0188] 일례로는, 0.1 ㎛ ~ 5 ㎛ 정도의 필터를 사용하여 분산액을 여과하고, 여과 분리된 중공 실리카 전구체를 건조시키는 방법이 있다.

[0189] 또 필요에 따라, 얻어진 중공 실리카 전구체를, 물이나 산, 알칼리, 유기 용제 등으로 세정해도 된다.

[0190] <중공 실리카 전구체의 열처리>

[0191] 그리고, 중공 실리카 전구체로부터 오일 코어를 제거하여 열처리한다. 오일 코어를 제거하는 방법으로는, 예를 들어, 중공 실리카 전구체를 소성하여 오일을 연소 분해하는 방법, 건조에 의해 오일을 휘발시키는 방법, 적절한 첨가제를 더해 오일을 분해시키는 방법, 유기 용매 등을 사용하여 오일을 추출하는 방법 등이 있다. 그 중에서도, 오일의 잔류물이 적은 중공 실리카 전구체를 소성하여 오일을 연소 분해하는 방법이 바람직하다.

[0192] 이하, 중공 실리카 전구체를 소성하여 오일 코어를 제거하고, 열처리하는 방법을 예로 설명한다.

[0193] 중공 실리카 전구체를 소성함으로써 오일 코어를 제거하고, 중공 실리카 입자를 얻는 방법에서는, 적어도 2 단계의 상이한 온도에서 열처리하는 것이 바람직하다. 1 단째의 열처리에 의해 오일 코어를 제거하고, 2 단째의 열처리로 중공 실리카 입자의 쉘층의 치밀화를 실시한다.

[0194] 1 단째의 열처리에서는, 오일 코어와 계면 활성제의 유기 성분을 제거한다. 중공 실리카 전구체 내의 오일을 열분해할 필요가 있기 때문에, 100 ℃ 이상에서 실시하는 것이 바람직하고, 200 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 300 ℃ 이상이 가장 바람직하다. 1 단째의 열처리가 지나치게 고온이면, 실리카 쉘의 치밀화가 진행되어 내부의 유기 성분의 제거가 어려워지기 때문에, 700 ℃ 미만에서 실시하는 것이 바람직하고, 550 ℃ 이하가 바람직하고, 530 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 520 ℃ 이하가 더욱 바람직하고, 510 ℃ 이하가 특히 바람직하고, 500 ℃ 이하가 가장 바람직하다. 즉, 1 단째의 열처리 온도는 100 ℃ 이상 700 ℃ 미만의 범위인 것이 바람직하다. 1 단째의 열처리는, 1 회로 실시해도 되고, 복수회 실시해도 된다.

[0195] 1 단째의 열처리 시간은, 30 분 이상이 바람직하고, 1 시간 이상이 바람직하고, 2 시간 이상이 보다 바람직하고, 또, 48 시간 이하가 바람직하고, 24 시간 이하가 보다 바람직하고, 12 시간 이하가 보다 바람직하다. 즉, 1 단째의 열처리 시간은 30 분 이상 48 시간 이하의 범위인 것이 바람직하다.

[0196] 그리고, 2 단째의 열처리에서는, 중공 실리카 입자를 베이킹하여, 쉘의 치밀화를 실시함과 함께, 표면 실란올기를 감소시켜, 유전 정접을 저하시킨다. 2 단째의 소성 온도는 1 단째의 열처리 온도보다 높은 온도에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0197] 2 단째의 열처리를 정치법으로 실시할 때에는, 700 ℃ 이상에서 실시하는 것이 바람직하고, 800 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 900 ℃ 이상이 더욱 바람직하고, 1000 ℃ 이상이 가장 바람직하다. 또, 온도가 지나치게 높아지면, 아모르퍼스 실리카의 결정화가 일어나 비유전율이 높아지기 때문에, 1200 ℃ 이하에서 실시하는 것이 바람직하고, 1150 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 1100 ℃ 이하가 가장 바람직하다. 즉, 정치법으로 실시할 때의 2 단째의 열처리 온도는, 700 ~ 1200 ℃ 의 범위인 것이 바람직하다.

[0198] 또한, 2 단째의 열처리 온도는, 1 단째의 열처리 온도보다 200 ℃ 이상 높은 것이 바람직하고, 200 ~ 800 ℃ 높은 것이 보다 바람직하고, 400 ~ 700 ℃ 높은 것이 더욱 바람직하다. 2 단째의 열처리는, 1 회로 실시해도 되고, 복수회 실시해도 된다.

[0199] 정치법으로 실시할 때의 2 단째의 열처리 시간은 10 분 이상이 바람직하고, 30 분 이상이 보다 바람직하고, 또, 24 시간 이하가 바람직하고, 12 시간 이하가 보다 바람직하고, 6 시간 이하가 가장 바람직하다. 즉, 2 단째의 열처리 시간은 10 분 이상 24 시간 이하의 범위인 것이 바람직하다.

[0200] 또, 2 단째의 열처리는 분무 연소법을 사용해도 된다. 그 때의 화염 온도는 1000 ℃ 이상이 바람직하고, 1200 ℃ 이상이 바람직하고, 1400 ℃ 이상이 가장 바람직하다. 또, 화염 온도는 2000 ℃ 이하가 바람직하고, 1800 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 1600 ℃ 이하가 가장 바람직하다. 즉, 분무 연소법으로 실시할 때의 2 단째의 열처리 온도는, 1000 ~ 2000 ℃ 의 범위인 것이 바람직하다.

[0201] 또한, 1 단째의 소성 후, 2 단째의 열처리를 실시하기 전에 중공 실리카 전구체를 실온으로 되돌려도 되고, 1 단째의 소성 온도를 유지한 상태로부터 2 단째의 열처리 온도로 승온해도 된다.

[0202] <중공 실리카 소성 입자의 표면 처리>

[0203] 그 후, 상기 공정에서 얻어진 열처리 후의 중공 실리카 소성 입자를 실란 커플링제로 표면 처리해도 된다. 이 공정에 의해, 중공 실리카 소성 입자의 표면에 존재하는 실란올기와 실란 커플링제가 반응하고, 표면 실란올기 양이 감소하여, 유전 정접을 감소시킬 수 있다. 또, 표면이 소수화하여 수지에 대한 친화성이 개선되기 때문에, 수지에 대한 분산성이 향상된다.

[0204] 표면 처리의 조건에는 특별히 제한은 없고, 일반적인 표면 처리 조건이면 되고, 습식 처리법이나 건식 처리법이 사용된다. 균일한 처리를 실시하는 관점에서, 습식 처리법이 바람직하다.

[0205] 표면 처리에 사용하는 실란 커플링제로는, 아미노실란계 커플링제, 에폭시실란계 커플링제, 메르캅토실란계 커플링제, 실란계 커플링제, 오르가노실라잔 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0206] 구체적으로 표면 처리제로는, 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, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 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.

[0207] 실란 커플링제의 처리량으로는, 중공 실리카 입자의 입자 100 질량부에 대해, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 1.5 질량부 이상이 보다 바람직하고, 2 질량부 이상이 더욱 바람직하고, 또 10 질량부 이하인 것이 바람직하고, 8 질량부 이하가 보다 바람직하고, 5 질량부 이하가 더욱 바람직하다. 즉, 실란 커플링제의 처

리량은, 중공 실리카 입자의 입자 100 질량부에 대해 1 ~ 10 질량부의 범위인 것이 바람직하다.

[0208] 실란 커플링제로 처리하는 방법으로는, 예를 들어, 중공 실리카 소성 입자에 실란 커플링제를 스프레이하는 건식법이나, 중공 실리카 소성 입자를 용제에 분산시키고 나서 실란 커플링제를 더해 반응시키는 습식법 등을 들 수 있다.

[0209] 상기 공정에 의해 얻어진 중공 실리카 입자는, 건조나 소성의 공정에 의해 응집되어 있는 경우가 있기 때문에, 취급하기 쉬운 응집 직경으로 하기 위해서 해쇄해도 된다. 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 제분기, 제트 밀 등의 해쇄기를 사용하는 방법 등이 있다. 또한, 2 차 입자의 바람직한 응집 직경 (구체적으로, 메디안 직경 및 조대 입경) 은 상기한 바와 같다.

[0210] 본 발명의 중공 실리카 입자는 치밀화된 쉘층을 가지므로, 메틸에틸케톤이나 N-메틸피롤리돈 등의 유기 용매에 첨가했을 때에 각종 용매의 침투성이 낮다. 따라서 각종 용매에 있어서의 분산성이 양호하고, 또, 용매 중에 있어서의 중공 입자 특유의 성질을 유지할 수 있다.

[0211] 본 발명의 중공 실리카 입자는, 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 분말은, 저유전율화, 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, 언더필, 몰드 언더 필 및 적층 인덕터 등에 대한 응용도 기대된다.

[0212] 실시예

[0213] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 이하의 설명에 있어서, 공통되는 성분은 동일한 것을 사용하고 있다. 또, 특별한 설명이 없는 한,「%」,「부」는 각각「질량%」,「질량부」를 나타낸다.

[0214] 또, 예 1 ~ 12 는 실시예이고, 예 13 ~ 15 는 비교예이다.

[0215] <시험예 1>

[0216] (예 1)

[0217] 「에멀션의 제작」

[0218] 순수 1250 g 에 EO-PO-EO 블록 코폴리머 (ADEKA 사 제조 플루로닉 F68) 를 4 g 첨가하여 용해될 때까지 교반하였다. 이 수용액에 소르비탄산모노올레이트 (산요 화성사 제조 이오넷 S-80) 4 g 을 용해한 n-데칸 42 g 을 더하고, IKA 사 제조 호모게나이저를 사용하여 액 전체가 균일해질 때까지 교반하여, 조 (粗) 에멀션을 제작하였다.

[0219] 이 조에멀션을, 고압 유화기 (에스엠티사 제조 LAB1000) 를 사용하고, 압력 50 bar 로 유화를 실시하여, 에멀션 직경이 1 ㎛ 인 미세 에멀션을 제작하였다.

[0220] 「유화액 에이징」

[0221] 얻어진 미세 에멀션을 40 ℃ 에서 12 시간 정치함으로써, 에이징 후 에멀션을 얻었다.

[0222] 「1 단째 쉘 형성」

[0223] 얻어진 에이징 후 에멀션 1300 g 에, pH 가 2 가 되도록, 희석한 규산나트륨 수용액 (SiO_2 농도 10.4 질량%, Na_2O 농도 3.6 질량%) 23 g 과 2 M 염산을 더하고, 30 ℃ 에서 유지하면서 잘 교반하였다.

[0224] 이 액을 잘 교반하면서 1 M 수산화나트륨 수용액을 pH 가 6 이 되도록 천천히 적하하여, 오일 코어-실리카 쉘 입자 분산액을 얻었다. 얻어진 오일 코어-실리카 쉘 입자 분산액을 유지하고, 숙성시켰다.

[0225] 「2 단째 쉘 형성」

[0226] 1 단째 쉘 형성에서 얻어진 오일 코어-실리카 쉘 입자 분산액 전체량을 70 ℃ 로 가열하고, 교반하면서 1 M NaOH 를 천천히 첨가하고, pH 를 9 로 하였다.

[0227] 다음으로, 희석한 규산나트륨 수용액 (SiO_2 농도 10.4 질량%, Na_2O 농도 3.6 질량%) 330 g 을, pH 9 가 되도록 0.5 M 염산과 함께 서서히 첨가하였다.

[0228] 이 현탁액을 80 ℃ 에서 1 일간 유지한 후, 실온까지 냉각하고, 중공 실리카 전구체 분산액을 얻었다.

[0229] 「여과, 세정, 건조, 소성」

[0230] 중공 실리카 전구체 분산액 전체량을, 2 M 염산으로 pH 2 까지 중화 후, 정량 여과지 5 C 를 사용하여 여과를 실시하였다. 그 후, 80 ℃ 의 이온 교환수 350 ml 를 더해 재차 가압 여과하고, 중공 실리카 케이크를 세정하였다.

[0231] 여과 후의 케이크를, 질소 분위기하에서, 100 ℃ 에서 1 시간, 계속해서 400 ℃ 에서 2 시간 건조시켜 (승온 시간 10 ℃/min), 유기분을 제거함으로써 중공 실리카 전구체를 얻었다.

[0232] 얻어진 중공 실리카 전구체를, 1000 ℃ 에서 1 시간 소성 (승온 시간 10 ℃/min) 함으로써 쉘의 베이킹을 실시하고, 중공 실리카 소성 입자를 얻었다.

[0233] 「표면 처리」

[0234] 200 ml 유리 비커에, 상기 중공 실리카 소성 입자 10 g, 이소프로판올 150 ml, 비닐트리메톡시실란 0.1 g 을 첨가하고, 100 ℃ 에서 1 시간 환류하였다. 그 후, 소수성 PTFE 멤브레인 필터를 사용하여 감압 여과하고, 이소프로판올 20 ml 로 세정 후, 150 ℃ 로 온도 조정한 진공 건조기로 2 시간 진공 건조시켜, 표면 처리된 중공 실리카 입자를 얻었다.

[0235] 「평가」

[0236] 1. 건식 피크노미터를 사용한 밀도 측정

[0237] 건식 피크노미터 (Micromeritics 사 제조 AccuPycII 1340) 를 사용하여 밀도를 측정하였다. 측정 조건은 하기와 같다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0238] · 시료 셀 : 10 ㎤ 셀

[0239] · 시료 중량 : 1.0 g

[0240] · 측정 가스 : 헬륨, 혹은, 아르곤

[0241] · 퍼지 횟수 : 10 회

[0242] · 퍼지 처리 충전 압력 : 135 kPag

[0243] · 사이클 횟수 : 10 회

[0244] · 사이클 충전 압력 : 135 kPag

[0245] · 압력 평형을 종료하는 레이트 : 0.05 kPag/분

[0246] 2. 진구도, 평균 1 차 입자경 ±40 % 이내의 입자경이 되는 입자의 비율

[0247] 예 1 에서 얻어진 중공 실리카 입자의 주사형 전자 현미경 이미지 (SEM 이미지) 를 도 1 에 나타낸다. SEM 이미지는 히타치 하이테크사 제조의 S4800 을 사용하여, 가속 전압 5 kV 로 관찰하였다.

[0248] 도 1 로부터 임의의 100 개의 입자에 대해, 각각의 외접원의 직경 (DL) 과, 내접원의 직경 (DS) 을 측정하고, 외접원의 직경 (DL) 에 대한 내접원의 직경 (DS) 의 비 (DS/DL) 를 산출한 평균치로부터 진구도를 구하였다. 또, 임의의 100 개의 입자의 1 차 입자경을 측정하고, 그것들을 집계하여 얻어진 분포로부터, 평균 1 차 입자경 ±40 % 이내의 입자경이 되는 입자의 비율을 구하였다.

[0249] 3. 메디안 직경 (D50), 조대 입경 (D90)

[0250] 얻어진 중공 실리카 입자 (2 차 입자) 를 마이크로 트랙·벨사 제조의 회절 산란식 입자 분포 측정 장치 (MT3300) 에 의해 측정하고, 입자 분포 (직경) 의 중앙치 (메디안 직경, D50) 및 조대 입경 (90 % 직경, D90) 을 측정하였다. 측정은 2 회 실시하고, 평균치를 구하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0251] 4. 비표면적

[0252] 중공 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 법 비표면적 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0253] 5. 금속 M (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba) 의 농도

[0254] 구상 중공 실리카 입자에 과염소산과 불산을 더해 강열하고, 주성분의 규소을 제거한 후에 ICPE-9000 (시마즈 제작소사 제조) 을 사용하여 ICP-AES (고주파 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석법) 에 의해 측정하였다. 상기 측정에 의해, 금속 M 으로서 Na, K, Mg, Ca 가 검출되었다. 금속 M 의 총량을 표 1 에 나타낸다.

[0255] 6. 점도

[0256] 아르곤 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도를 A (g/㎤) 로 하여, 끓인 아마인유 6 질량부와 중공 실리카 입자 (6 × A/2.2) 질량부를 혼합하고, 2000 rpm 으로 3 분간 혼련하여 얻은 혼련물을, 회전식 레오미터를 사용하여 전단 속도 1 s^{-1} 로 30 초 측정하고, 30 초 시점에서의 점도를 구하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0257] 7. Q3/Q4

[0258] 400 ㎒ 의 핵자기 공명 장치를 사용하고, 직경 7.5 ㎜ 의 CP/MAS 용 프로브를 장착하고, 관측핵을 ^{29}Si 로 하고, DD/MAS 법으로 측정하였다. 측정 조건은, ^{29}Si 공명 주파수를 79.43 ㎒, ^{29}Si 90° 펄스폭을 5 ㎲, 1H 공명 주파수를 399.84 ㎒, 1H 디커플링 주파수를 50 kHz, MAS 회전수를 4 kHz, 스펙트럼 폭을 30.49 kHz, 측정 온도를 23 ℃ 로 하였다. 데이터 해석은, 푸리에 변환 후의 스펙트럼의 각 피크에 대해, 로렌츠 파형과 가우스 파형의 혼합에 의해 작성한 피크 형상의 중심 위치, 높이, 반치폭을 가변 파라미터로 하여, 비선형 최소 이승법에 의해 최적화 계산을 실시하였다. Q1, Q2, Q3 및 Q4 의 4 개의 구조 단위를 대상으로 하고, 얻어진 Q1 의 함유율, Q2 의 함유율, Q3 의 함유율 및 Q4 의 함유율로부터, Q3 과 Q4 의 몰비율을 산출하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0259] 8. 비유전율, 유전 정접

[0260] 비유전율, 유전 정접은, 전용의 장치 (벡터 네트워크 애널라이저「E5063A」, 키컴사 제조) 를 사용하고, 섭동 방식 공진기법으로, 시험 주파수 1 GHz, 시험 온도 약 24 ℃, 습도 약 45 %, 측정 횟수 3 회로 측정을 실시하였다.

[0261] 구체적으로는, 중공 실리카 입자를 150 ℃ 에서 진공 건조 후, PTFE 의 통에 분말을 충분히 탭하면서 충전하고, 용기마다 비유전율을 측정한 후, 대수 혼합칙을 사용하여 분말의 비유전율 및 유전 정접으로 환산하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0262] (예 2)

[0263] EO-PO-EO 블록 코폴리머 (ADEKA 사 제조「플루로닉 F68」) 를 2 g 으로, 소르비탄산모노올레이트 (산요 화성사 제조 이오넷 S-80) 를 2 g 으로 변경한 것 이외에는 예 1 과 동일한 조건에서 실시하였다.

[0264] (예 3)

[0265] EO-PO-EO 블록 코폴리머 (ADEKA 사 제조「플루로닉 F68」) 를 10 g 으로 변경하고, 소르비탄산모노올레이트 (산요 화성사 제조 이오넷 S-80) 를 사용하지 않고, 압력 100 bar 로 유화를 실시한 것 이외에는 예 1 과 동일한 조건에서 실시하였다.

[0266] (예 4)

[0267] 얻어진 중공 실리카 전구체를, 1100 ℃ 에서 1 시간 소성 (승온 시간 10 ℃/min) 한 것 이외에는 예 1 과 동일한 조건에서 실시하였다.

[0268] (예 5)

[0269] 얻어진 중공 실리카 전구체를, 800 ℃ 에서 1 시간 소성 (승온 시간 10 ℃/min) 한 것 이외에는 예 1 과 동일한 조건에서 실시하였다.

[0270] (예 6)

[0271] 얻어진 중공 실리카 전구체를, 700 ℃ 에서 1 시간 소성 (승온 시간 10 ℃/min) 한 것 이외에는 예 1 과 동일한 조건에서 실시하였다.

[0272] (예 7)

[0273] 이온 교환수 대신에 수돗물 350 ml 를 더해 재차 가압 여과하여 중공 실리카 케이크를 세정한 것 이외에는, 예 1 과 동일한 조건에서 실시하였다.

[0274] (예 8)

[0275] 표면 처리를 실시하지 않았던 것 이외에는, 예 1 과 동일한 조건에서 실시하였다.

[0276] (예 9)

[0277] 얻어진 미세 에멀션을 80 ℃ 에서 4 시간 정치하고 에이징을 실시한 것 이외에는, 예 1 과 동일한 조건에서 실시하였다.

[0278] (예 10)

[0279] EO-PO-EO 블록 코폴리머 (ADEKA 사 제조「플루로닉 F68」) 를 3 g 으로, 소르비탄산모노올레이트 (산요 화성사 제조 이오넷 S-80) 를 5 g 으로 변경한 것 이외에는 예 1 과 동일한 조건에서 실시하였다.

[0280] (예 11)

[0281] 1 단째 쉘 형성, 2 단째 쉘 형성을 이하에 의해 실시한 것 이외에는 예 1 과 동일한 조건에서 실시하였다.

[0282] 「1 단째 쉘 형성」

[0283] 얻어진 미세 에멀션 1300 g 으로, pH 가 2 가 되도록, 오르토규산메틸 0.90 g 과 2 M 염산을 더하고, 30 ℃ 에서 유지하면서 잘 교반하였다.

[0284] 이 액을 잘 교반하면서 1 M 암모니아수를 pH 가 6 이 되도록 천천히 적하하고, 오일 코어-실리카 쉘 입자 분산액을 얻었다. 얻어진 오일 코어-실리카 쉘 입자 분산액을 유지하고, 숙성시켰다.

[0285] 「2 단째 쉘 형성」

[0286] 1 단째 쉘 형성에서 얻어진 오일 코어-실리카 쉘 입자 분산액 전체량을 70 ℃ 로 가열하고, 교반하면서 5 M 암모니아수를 천천히 첨가하고, pH 를 9 로 하였다.

[0287] 다음으로, 희석한 오르토규산메틸 13 g 을, pH 9 가 되도록 0.5 M 염산과 함께 서서히 첨가하였다.

[0288] 이 현탁액을 70 ℃ 에서 2 일간 유지한 후, 천천히 실온까지 냉각하고, 중공 실리카 전구체 분산액을 얻었다.

[0289] (예 12)

[0290] SO-C2 (메디안 직경 0.5 ㎛ 의 폭연법 실리카, 중실 실리카, 아드마텍스사 제조) 를 물에 분산시켜, 3 질량% 수분산액을 얻었다. 스프레이 드라이어 (일본 뷰히 주식회사 제조, 미니 스프레이 드라이어 B290) 에 의해 120 ℃ 에서 건조시켜, 메디안 직경 3 ㎛ 의 전구체 실리카를 얻었다. 이 전구체 실리카를 1300 ℃ 에서 소성하고, 내부에 공간부를 갖는 중공 실리카 입자를 얻었다.

[0291] (예 13)

[0292] 예 1 에서 얻어진 중공 실리카 전구체를, 소성하지 않고 그대로 사용하였다.

[0293] (예 14)

[0294] SO-C2 (메디안 직경 0.5 ㎛ 의 폭연법 실리카, 중실 실리카, 아드마텍스사 제조) 를 그대로 사용하였다.

[0295] (예 15)

[0296] iM16K (메디안 직경 18 ㎛ 의 유리 벌룬, 3 M 사) 를 그대로 사용하였다.

[0297] 상기 결과를 표 1 에 정리하여 나타낸다.

표 1

	Ar밀도×BET비표면적	Ar밀도	He밀도	BET 비표면적	진구도	평균 1 차 입자경 40% 이내의 입자경이 되는 입자의 비율	D50	D90	금속 M 의 총량	유중 점도	NMR Q3/Q4	비유전율	유전 정접
	m^2/cm^3	g/cm^3	g/cm^3	m^2/g			μm	μm	ppm	mPa·s	mol%/mol%	1GHz의 값	
예 1	7.8	0.65	2.15	12	0.95	50%	1	3	500	2000	20%	1.85	0.0020
예 2	2.7	0.45	2.15	6	0.95	60%	2	3	500	1300	20%	1.55	0.0015
예 3	60	1.00	2.15	60	0.95	45%	7	24	1200	9000	20%	2.20	0.0100
예 4	15	1.5	2.25	10	0.95	50%	9	30	500	1800	20%	3.00	0.0050
예 5	35.2	0.80	2.05	44	0.95	50%	1	3	500	3100	25%	2.10	0.0200
예 6	110.4	1.20	1.95	92	0.95	50%	1	3	500	4000	40%	2.30	0.0400
예 7	9.75	0.65	2.15	15	0.95	50%	5	12	8000	2500	20%	1.85	0.0040
예 8	7.8	0.65	2.15	12	0.95	50%	1	3	500	2500	20%	1.85	0.0060
예 9	12.6	0.90	2.15	14	0.95	35%	1.5	9	500	3200	20%	2.10	0.0050
예 10	7.2	0.60	2.15	12	0.95	75%	1	7	500	1700	20%	1.75	0.0018
예 11	28.8	1.20	2.15	24	0.95	50%	1	3	50	2000	5%	2.30	0.0060
예 12	9.75	1.95	2.28	5	0.8	50%	5	25	300	3500	0%	3.50	0.0025
예 13	270	1.50	2.15	180	0.95	50%	1	3	500	12000	60%	3.00	0.0350
예 14	11.25	2.25	2.28	5	0.8	50%	0.5	10	300	3500	0%	4.00	0.0030
예 15	0.64	0.4	0.45	1.6	0.9	40%	17	30	10000	1000	30%	1.80	0.0800

[0298]

[0299] 표 1 에 나타낸 바와 같이, 예 1 ~ 12 는, 건식 피크노미터를 사용한 밀도 측정에서는, 측정 가스에 헬륨을 사용한 경우에는 밀도가 1.95 ~ 2.28 g/㎤ 이며, 실리카의 진밀도와 동등한 값이 얻어지고, 헬륨 가스가 쉘을 통과하고, 중공 실리카의 내강에 침입하는 것을 알 수 있었다. 한편, 아르곤 가스를 사용한 경우에는, 어느 예에서나 헬륨 피크노미터법에 의한 값보다 작은 값이 얻어지고, 아르곤 가스가 쉘을 통과하는 속도가 느리기 때문에, 중공 실리카의 내강을 포함하지 않는 입자 밀도가 얻어졌다고 생각된다.

[0300] 또, 예 1 ~ 12 는 1 GHz 에서의 비유전율이 작았던 것에 비해, 예 14 는 1 GHz 에서의 비유전율이 크고, 본 발명의 원하는 효과가 얻어지지 않는 것이었다. 이는, 예 1 ~ 12 의 실리카 입자의 내부에 공간이 존재함으로써, 공기의 함유분 비유전율이 저하되었기 때문이라고 생각된다. 또, 예 13 및 15 는 1 GHz 에서의 유전 정접이 크고, 본 발명의 원하는 효과가 얻어지지 않는 것이었다. 이는 예 13 의 중공 실리카는 Ar 밀도 × BET 비표면적의 값이 크고, 또한 Q3/Q4 의 값이 크고, 실리카당 포함되는 실란올기가 많아지기 쉽기 때문에, 유전 정접이 악화되었다고 생각된다. 또, 예 15 는 실리카가 아니라 유리 벌룬이기 때문에, 알칼리 성분이 많

아, 실란올기가 많아지기 쉽기 때문에, 유전 정접이 악화되었다고 생각된다.

[0301] <시험예 2>

[0302] (평가 샘플 A (수지 필름) 의 제작)

[0303] 예 1, 2, 14, 15 의 입자 분말을 사용하여 수지 필름을 제작하였다.

[0304] 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, 자전 공전식의 교반기인 아와토리 렌타로 (싱키사 제조) 로 2000 rpm, 5 분간 혼련하고, 경화 촉진제로서 4-디메틸아미노피리딘 (DMAP) 0.9 질량부, 2-에틸-4-메틸이미다졸 (시코쿠화성공업 주식회사 제조「2E4MZ」) 1.6 질량부를 혼합하고, 아와토리 렌타로로 2000 rpm, 5 분간 혼련하였다. 거기에 아르곤 가스를 사용한 건식 피크노미터에 의한 밀도 측정에 의해 구한 입자의 밀도를 A (g/㎤) 로 하여, (6 × A/2.2) 질량부의 입자 분말을 혼합하고, 아와토리 렌타로로 2000 rpm, 5 분간 혼합하였다.

[0305] 다음으로, 이형 처리된 투명한 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름 (린텍 사 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.

[0306] 얻어진 미경화 적층 필름을, 기어 오븐 내에서 190 ℃, 90 분 가열하여 수지 필름의 미경화물을 경화시켜, 수지 필름을 제작하였다.

[0307] (평가 샘플 B (적층체) 의 제작)

[0308] (1) 라미네이트 공정

[0309] 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.

[0310] (2) 필름 박리 공정

[0311] 적층 구조체의 PET 필름을 박리하였다.

[0312] (3) 경화 공정

[0313] 내부의 온도가 180 ℃ 인 기어 오븐 내에 적층판을 30 분간 넣어 B 스테이지 필름을 경화시키고, 절연층을 형성하였다.

[0314] 「평가」

[0315] 1. 비유전율, 유전 정접의 평가

[0316] 얻어진 평가 샘플 A 에 대해, 세로 스플릿 포스트 유전체 공진기 (Agilent Technologies 사 제조) 로, 비유전율과 유전 정접 (측정 주파수 : 10 GHz) 을 측정하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0317] 2. 평균 선팽창률의 측정

[0318] 평가 샘플 A 를, 3 ㎜ × 25 ㎜ 의 크기로 재단하였다. 이 샘플에 대해, 열기계 분석 장치 (시마즈 제작소사 제조,「TMA-60」) 를 사용하여, 하중 5 N, 승온 속도 2 ℃/min 로 가열하였다. 그리고, 30 ℃ 에서 150 ℃ 까지의 샘플의 치수 변화를 측정하고, 장변의 치수 변화를 온도로 나누어, 평균 선팽창률 (ppm/℃) 을 구하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0319] 3. 필 강도의 측정

[0320] 평가 샘플 B 에 대해, 동박측에 1 ㎝ 폭이 되도록 단책상 (短冊狀) 으로 절입을 형성시켰다. 90° 박리 시험

기에 기판을 세트하고, 파지구로 절입이 형성된 구리 도금의 단부를 집어올려, 구리 도금을 20 ㎜ 박리하여 필 강도 (N/㎝) 를 측정하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

[0321]

	Ar밀도×BET비표면적	Ar밀도	BET 비표면적	비유전율	유전 정접	평균 선팽창률	필 강도
	m^2/cm^3	g/cm^3	m^2/g	10GHz		ppm/℃	N/mm
예 1	7.8	0.65	12	2.75	0.0065	25	55
예 2	2.7	0.45	6	2.59	0.0060	25	75
예 1 4	11.25	2.25	5	3.3	0.0075	25	15
예 1 5	0.64	0.4	1.6	2.64	0.0120	30	75

[0322] 표 2 의 결과로, Ar 밀도와 BET 비표면적의 곱 (A × B) 이 작은 중공 실리카 입자인 예 1, 2 를 사용한 경우에는, 비유전율, 유전 정접이 모두 양호하고, 평균 선팽창률이 작은 것을 알 수 있었다. 수지 조성물 중에서도 우수한 저비유전율 및 저유전 정접이 발휘되고 있는 점에서, 용매인 메틸에틸케톤이 침투하기 어려운 것을 확인할 수 있고, 메틸에틸케톤보다 분자가 큰 N-메틸피롤리돈, 시클로헥사논, 메틸이소부틸케톤 등의 용매도 침투하기 어려운 것을 알 수 있었다. 예 14 와 같이 중실 실리카를 사용하면, 비유전율이 높고, 필 강도가 악화되었다. 또, 예 15 와 같이 붕규산 유리 벌룬을 사용하면 붕규산 유리에 포함되는 알칼리분에 의해 표면 실란올이 많기 때문에, 유전 정접이 높고, 또 실리카와 비교하여 붕규산 유리의 열팽창률은 크기 때문에, 평균 선팽창률도 높아지는 것을 알 수 있었다.

[0323] 본 발명을 상세하게 또 특정한 실시형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하는 일 없이 여러 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 명확하다. 본 출원은, 2021년 11월 30 일에 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2021-194371) 에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

도면

도면1

