202400515

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202400515 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：112116596 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 05 月 04 日

(51)Int. Cl.： *C01B33/14 (2006.01)* *C01B33/141 (2006.01)*
C09K3/14 (2006.01)

(30)優先權：2022/05/09 日本 2022-077093

(71)申請人：日商ＡＧＣ股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)
日本
日商ＡＧＣ硅素技術股份有限公司 (日本) AGC SI-TECH CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：加茂博道 KAMO, HIROMICHI (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

氧化矽粒子分散液

(57)摘要

本發明提供一種能抑制製成膜時之凸粒、且可提高剝離強度的氧化矽粒子分散液。本發明氧化矽粒子分散液包含球狀氧化矽粒子與溶劑，前述球狀氧化矽粒子之中值粒徑 d50 為 0.5~20μm，且前述球狀氧化矽粒子之比表面積 A(m^2/g)與前述中值粒徑 d50(μm)之積 A×d50 為 2.7~5.0μm・m^2/g。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

氧化矽粒子分散液

【中文】

本發明提供一種能抑制製成膜時之凸粒、且可提高剝離強度的氧化矽粒子分散液。本發明氧化矽粒子分散液包含球狀氧化矽粒子與溶劑，前述球狀氧化矽粒子之中值粒徑 d50 為 0.5~20μm，且前述球狀氧化矽粒子之比表面積 A(m^2/g)與前述中值粒徑 d50(μm)之積 A×d50 為 2.7~5.0μm・m^2/g。

【指定代表圖】(無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氧化矽粒子分散液

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種使氧化矽粒子分散於溶劑中而成之氧化矽粒子分散液。

【先前技術】

【0002】 氧化矽粒子以往被利用於以下各種用途上：印刷配線基板或封裝配線基板等之電子材料、透鏡或光學膜等之光學材料、觸媒或觸媒載體等之功能材料、塗料或化妝品等之顏料等。例如，利用氧化矽粒子之低介電特性來利用於電子基板。

【0003】 氧化矽粒子若在乾粉之狀態下使用便容易凝集，因此可因應使用目的而以分散於水或樹脂等溶劑中之分散液的形態來使用，從而提出了氧化矽粒子分散液或含該氧化矽粒子分散液之漿料的各種提案。

【0004】 例如，專利文獻1中提出了一種電子材料用漿料，其具有電子材料用填料與實質上不含水分之液態分散介質；前述電子材料用填料為氧化矽粒子材料，其粒徑為100nm~2000nm或比表面積為2m^2/g~35m^2/g，在200℃下加熱時生成之水分量每表面積1m^2為40ppm以下，並且經以具有乙烯基、苯基、苯胺基、碳數4以上之烷基、甲基丙烯醯基或環氧基之矽烷化合物進行表面處理。

【0005】 專利文獻2中提出了一種抗反射膜形成用塗佈液，其係由平均粒徑(Dpa)在30~200nm之範圍內的氧化矽系中空微粒子(A)、平均粒徑(Dpb)在5~80nm之範圍內的氧化矽實心微粒子(B)及溶劑構成；氧化矽系中空微粒子(A)之濃度(CA)以固體成分計在0.2~8重量%之範圍內，氧化矽實心微粒子(B)之濃度(CB)以固體成分計在0.2~8重量%之範圍內；並且，氧化矽實心微粒子(B)與

氧化矽系中空微粒子(A)之重量比(B/A)在0.25~4。

【0006】 又，專利文獻3中提出了一種氧化矽系粒子之分散液，其包含氧化矽系粒子，該氧化矽系粒子之平均粒徑為5~40nm，且中空粒子及實心粒子之合計粒子數中，中空粒子數所佔比率(中空率)為70%以上。

先前技術文獻

專利文獻

【0007】 專利文獻1：日本專利特開2020-097498號公報

專利文獻2：日本專利特開2015-102666號公報

專利文獻3：日本專利特開2018-123043號公報

【發明內容】

【0008】 發明欲解決之課題

然而，以以往之氧化矽粒子分散液來說，在使其含有於樹脂組成物來製成膜時容易產生氧化矽粒子之凸粒，造成剝離強度變低，從而有時難以獲得對氧化矽粒子所期待之效果。尤其為了低介電化而使用時，雖縮小氧化矽粒子之表面積或增大粒徑便可達成低介電化，但粒子彼此之接地面積會變大，故剝離強度容易降低。

【0009】 本發明係有鑑於上述課題而成者，其課題在於提供一種能抑制製成膜時之凸粒、且可提高剝離強度的氧化矽粒子分散液。

【0010】 用以解決課題之手段

本發明係涉及下述(1)至(9)者。

(1)一種氧化矽粒子分散液，包含球狀氧化矽粒子與溶劑，前述球狀氧化矽粒子之中值粒徑d50為0.5~20μm，且前述球狀氧化矽粒子之比表面積A(m^2/g)與前述中值粒徑d50(μm)之積A×d50為2.7~5.0μm・m^2/g。

(2)如前述(1)之氧化矽粒子分散液，其中前述球狀氧化矽粒子之比表面積為

0.1~10m^2/g。

(3)如前述(1)或(2)之氧化矽粒子分散液，其中前述球狀氧化矽粒子藉由下述測定方法所測定之黏度為5000mPa・s以下；

(測定方法)

將前述氧化矽粒子分散液乾燥而獲得粉末狀之球狀氧化矽粒子，再將所得粉末狀之球狀氧化矽粒子8質量份與熟亞麻仁油6質量份混合並以2000rpm捏合3分鐘後，以旋轉式流變儀在剪切速度1s^{-1}下對所得捏合物測定30秒，求出在30秒時間點之黏度。

(4)如前述(1)至(3)中任一項之氧化矽粒子分散液，其更含有矽烷化合物，前述矽烷化合物具有選自於由乙烯基、苯基、苯胺基、碳數4以上之烷基、甲基丙烯醯基及環氧基所構成群組中之至少1種基。

(5)如前述(1)至(4)中任一項之氧化矽粒子分散液，其更含有有機搖變劑。

(6)如前述(1)至(5)中任一項之氧化矽粒子分散液，其中前述溶劑包含選自於由水、烴類、醇類、乙酸酯類、酮類、賽璐蘇類、二醇醚類、氯化烴類及極性溶劑所構成群組中之至少1種。

(7)如前述(1)至(6)中任一項之氧化矽粒子分散液，其中令前述球狀氧化矽粒子之固體成分濃度為70質量%時，前述氧化矽粒子分散液在25℃下之黏度為20~20000mPa・s。

(8)一種樹脂組成物，包含如前述(1)至(7)中任一項之氧化矽粒子分散液。

(9)一種氧化矽粒子分散液之製造方法，係將溶劑與球狀氧化矽粒子之粉末混合並將混合液進行分散處理，再進行分級而去除球狀氧化矽粒子之凝集物，前述球狀氧化矽粒子之中值粒徑d50為0.5~20μm，且比表面積A(m^2/g)與前述中值粒徑d50(μm)之積A×d50為2.7~5.0μm・m^2/g。

【0011】 發明效果

關於本發明氧化矽粒子分散液，因球狀氧化矽粒子均一分散於液中而無凝集，故可抑制在將含本發明氧化矽粒子分散液之樹脂組成物製成膜時之凸粒，且可提高剝離強度。

【實施方式】

【0012】 以下針對本發明進行說明，惟本發明不受以下說明中之例示所限。此外，在本說明書中表示數值範圍之「~」意指將記載於其前後之數值作為下限值及上限值來包含。

又，在本說明書中，「質量」與「重量」同義。

【0013】 <氧化矽粒子分散液>

本發明氧化矽粒子分散液為下述者：包含球狀氧化矽粒子與溶劑，且球狀氧化矽粒子之中值粒徑d50為0.5~20μm，比表面積A(m^2/g)與中值粒徑d50(μm)之積A×d50為2.7~5.0μm・m^2/g。本發明氧化矽粒子分散液中，前述球狀氧化矽粒子均一分散而無凝集，提升分散液中之球狀氧化矽粒子之分散穩定性，從而可抑制使樹脂組成物含有氧化矽粒子分散液來製成膜時之凸粒，並可提高剝離強度。

【0014】 (溶劑)

作為氧化矽粒子分散液之分散介質的溶劑可因應使用目的任意選擇，可列舉例如：水、烴類、醇類、乙酸酯類、酮類、賽璐蘇類、二醇醚類、氯化烴類、極性溶劑。溶劑宜包含選自於由該等所構成群組中之至少1種。

【0015】 烴類可舉例如甲苯、甲基環己烷、正庚烷、間二甲苯等。醇類可舉例如乙醇、異丙醇、1-丙醇、異丁醇、1-丁醇、2-丁醇等。乙酸酯類可舉例如乙酸丙酯、乙酸異丁酯、乙酸丁酯等。酮類可舉例如甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等。賽璐蘇類可舉例如乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚等。二醇醚類可舉例如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。氯化烴類可舉例如三氯乙烯、四氯乙烯等。極性溶劑可

舉例如N-甲基-2-吡咯啶酮。

【0016】 溶劑因應使用目的之領域適當選擇即可。例如，用於電子機器之配線基板之絕緣層時，宜使用酮類、烴類，具體上宜使用甲基乙基酮(MEK)、甲苯等。

【0017】 又，在將本發明氧化矽粒子分散液用於硬化性組成物時，亦可將液態之主劑或硬化劑本身用於溶劑。前述主劑可舉例如：環氧樹脂、聚苯醚樹脂、聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、酚樹脂、鄰二乙烯苯樹脂等；硬化劑可舉例如：多胺系硬化劑、酸酐系硬化劑、酚系硬化劑、活性酯系硬化劑、過氧化物等。

【0018】 氧化矽粒子分散液中，溶劑宜在15~90質量%之範圍內來包含。溶劑之含量若為15質量%以上便可使球狀氧化矽粒子均一分散，且因分散液之黏度不會變得過高，故容易處置。又，溶劑之含量若為90質量%以下則為液態，故可在分散狀態下使用。氧化矽粒子分散液中之溶劑的含量較宜為20質量%以上，更宜為25質量%以上，尤宜為30質量%以上，最宜為40質量%以上，且較宜為85質量%以下，更宜為80質量%以下，尤宜為75質量%以下。

【0019】 (球狀氧化矽粒子)

球狀氧化矽粒子係實心氧化矽，其中值粒徑d50為0.5~20μm，且比表面積A(m^2/g)與中值粒徑d50(μm)之積A×d50為在2.7~5.0μm・m^2/g(2.7≦A×d50(μm・m^2/g)≦5.0)之範圍中者。

此外，以下球狀氧化矽粒子之物性可藉由將氧化矽粒子分散液乾燥而獲得粉末狀氧化矽粒子來確認。

【0020】 球狀氧化矽粒子之中值粒徑d50若在前述範圍，便為容易處置之黏度，且在塗敷時不易產生凸粒，因此在作為樹脂組成物使用時能適當保持樹脂組成物之剝離強度。又，因中值粒徑若變得過大則細度之值亦會變大，故在

將已含有球狀氧化矽粒子之樹脂組成物例如製膜作成片材時，片材之最小厚度會變厚。因此，本發明中，球狀氧化矽粒子之中值粒徑d50設在0.5~20μm之範圍。中值粒徑d50宜為1μm以上，且上限宜為10μm以下，較宜為5μm以下。

【0021】 中值粒徑d50係藉由雷射繞射式粒度分布測定裝置(例如，MicrotracBEL股份公司製「MT3300EXII」)求得。

【0022】 球狀氧化矽粒子之比表面積A宜在0.1~10m^2/g之範圍。比表面積若為0.1m^2/g以上，在使樹脂組成物含有球狀氧化矽粒子時，因與樹脂之接點充足，故與樹脂之親合性會變佳；又，若為10m^2/g以下，則可縮小介電正切，且對樹脂組成物之分散性會提升。比表面積A較宜為8m^2/g以下，更宜為7m^2/g以下，尤宜為5m^2/g以下。此外，比表面積A小於0.1m^2/g者實質上難以獲得。

【0023】 比表面積係藉由根據使用比表面積・細孔分布測定裝置(例如，MicrotracBEL公司製「BELSORP-miniII」，Micromeritics公司製「TriStarII」等)之氮吸附法的BET法求得。

【0024】 然後，球狀氧化矽粒子之比表面積A(m^2/g)與中值粒徑d50(μm)之積A×d50為2.7~5.0μm・m^2/g，宜為2.7~4.5μm・m^2/g，較宜為2.7~4.0μm・m^2/g。A×d50之理論值為2.7[由比表面積=6/(氧化矽之真密度2.2(g/m^3)×中值粒徑d50(μm))導出]，而其以下之值在現實中無法達成。A×d50之值若為5.0μm・m^2/g以下，每粒徑之比表面積便會變小，而可縮小介電正切。

【0025】 球狀氧化矽粒子之真球度宜為0.75~1.0。真球度若過低，以含有氧化矽粒子分散液之樹脂組成物來說，樹脂層中之氧化矽粒子與相接之構件的接地面積會減少，而有剝離強度降低之情形，故真球度宜為0.75以上。

真球度係針對藉由掃描型電子顯微鏡(SEM)拍攝照片所得之照片投影圖中之任意100個粒子，測定各粒子之最大徑(DL)及與其正交之短徑(DS)，算出最小徑(DS)相對於最大徑(DL)之比(DS/DL)，並以所得平均值來表示。

由分散性等的觀點來看，真球度較宜為0.90以上，更宜為0.93以上，愈接近1.0愈佳。

【0026】 球狀氧化矽粒子藉由下述測定方法所測定之黏度宜成為5000mPa・s以下。

(測定方法)

將氧化矽粒子分散液乾燥而獲得粉末狀之球狀氧化矽粒子，再將所得粉末狀之球狀氧化矽粒子8質量份與熟亞麻仁油6質量份混合並以2000rpm捏合3分鐘後，以旋轉式流變儀在剪切速度1s^{-1}下對所得捏合物測定30秒，求出在30秒時間點之黏度。

【0027】 捏合物藉由上述測定方法求得之在剪切速度1s^{-1}下之黏度若為5000mPa・s以下，便可謂氧化矽粒子緻密，而可提升製成樹脂組成物時之剝離強度。且，能減少在包含球狀氧化矽粒子之樹脂組成物之成形・成膜時添加之溶劑量，而可加快乾燥速度，從而可提升生產性。又，氧化矽粒子之與粒徑相應之比表面積若變大，則在添加至樹脂組成物時黏度容易上升，惟球狀氧化矽粒子因比表面積小，故可抑制樹脂組成物之黏度上升。捏合物之黏度較宜為4000mPa・s以下，更宜為3500mPa・s以下。

前述捏合物在剪切速度1s^{-1}下之黏度愈低，樹脂組成物之塗敷性便愈提升，而生產性便愈提升，故無特別限定下限值。

【0028】 關於球狀氧化矽粒子，在粉末之介電正切在頻率1GHz下宜為0.0020以下，較宜為0.0010以下，更宜為0.0008以下。尤其在測定粉體之介電正切或介電常數時，因在頻率10GHz以上試樣空間會變小而測定精度會變差，故在本發明中係採用在頻率1GHz下之測定值。球狀氧化矽粒子在頻率1GHz下之介電正切若為0.0020以下，便可獲得優異之介電損耗抑制效果，故可獲得高頻特性已提升之基板或片材。介電正切愈小愈可抑制電路之傳輸損耗，故無特別

限定下限值。

【0029】介電正切可使用專用裝置(例如，KEYCOM股份公司製「Vector Network Analyzers E5063A」)，藉由微擾方式共振器法來測定。

【0030】球狀氧化矽粒子表面之源自孤立矽烷醇基且位於3746cm-^{1}附近的IR波峰強度宜為0.1以下，較宜為0.08以下，更宜為0.06以下。所謂孤立矽烷醇基係未與吸附於氧化矽粒子之水等鍵結之矽烷醇(Si-OH)基。氧化矽粒子表面之孤立矽烷醇(Si-OH)基量可藉由IR測定來獲得。具體而言，係將IR光譜在800cm-^{1}規格化，並在3800cm-^{1}合併基線後，求出3746cm-^{1}附近之Si-OH波峰強度之相對值。粒子表面之孤立矽烷醇基若多，在將混合至樹脂之構件使用於電子用途時，有介電損耗變大之傾向，但粒子表面之源自於孤立矽烷醇基且位於3746cm-^{1}附近的IR波峰強度若為0.1以下，便可降低介電損耗。

【0031】又，球狀氧化矽粒子表面之源自鍵結矽烷醇基且位於3300~3700cm-^{1}的最大IR波峰強度宜為0.2以下，較宜為0.17以下，更宜為0.15以下。所謂鍵結矽烷醇基係與吸附於氧化矽粒子之水或氧化矽表面之矽烷醇等鍵結之矽烷醇(Si-OH)基。氧化矽粒子表面之鍵結矽烷醇(Si-OH)基量可藉由IR測定來獲得。具體而言，係將IR光譜在800cm-^{1}規格化，並在3800cm-^{1}合併基線後，從位於3300~3700cm-^{1}中的最大波峰求出鍵結Si-OH波峰強度之相對值。粒子表面之鍵結矽烷醇基若多，在將混合至樹脂之構件使用於電子用途時，有介電損耗變大之傾向，但粒子表面之源自於鍵結矽烷醇基且位於3300~3700cm-^{1}的最大IR波峰強度若為0.2以下，便可降低介電損耗。

【0032】球狀氧化矽粒子宜為無孔質粒子。若為多孔質粒子則吸油量會變大，而在樹脂中之黏度會上升，同時表面積會增加，而氧化矽粒子表面之矽烷醇(Si-OH)基量會增加，從而介電正切會逐漸變差。具體而言，吸油量宜為100ml/100g以下，較宜為70ml/100g以下，最宜為50ml/100g以下。雖無特別限

定下限值，但將吸油量設為20ml/100g以下實質上很困難。

【0033】球狀氧化矽粒子宜在30~1500ppm之範圍內包含鈦(Ti)，較宜為100~1000ppm，更宜為100~500ppm。

Ti係在製造球狀氧化矽粒子時使任意含有之成分。在製造球狀氧化矽粒子時，若因氧化矽粒子之破裂而產生微粉，微粉會附著於母粒子表面，從而粒子之比表面積會增大。在製造球狀氧化矽粒子時藉由使其含有Ti，在燒成時容易受熱變堅固。藉此在燒成後之後處理時會變得不易破裂，故可抑制微粉之產生，可減少附著於氧化矽之母粒子表面之附著粒子，因此可抑制比表面積之增大。藉由包含30ppm以上之Ti而在燒成時容易受熱變堅固，故可抑制因破裂造成微粉之產生，Ti含量若為1500ppm以下，便可獲得前述效果且同時可抑制矽烷醇基量之增加，從而可抑制介電正切之惡化。

【0034】球狀氧化矽粒子亦可在不妨礙本發明效果之範圍內，包含有鈦(Ti)以外之不純物元素。不純物元素除了Ti外，還可舉例如Na、K、Mg、Ca、Al、Fe等。

不純物元素中，鹼金屬與鹼土族金屬之含量的總和宜為2000ppm以下，較宜為1000ppm以下，更宜為200ppm以下。

【0035】球狀氧化矽粒子亦可經以矽烷耦合劑進行處理。

藉由球狀氧化矽粒子之表面經以矽烷耦合劑進行處理，表面之矽烷醇基殘存量會減少，表面會被疏水化，從而可抑制水分吸附而提升介電損耗，並且在製成樹脂組成物時，能提升與樹脂之親和性，並提升分散性或樹脂製膜後之強度。

【0036】對於表面處理之條件無特別限制，一般的表面處理條件即可，可使用濕式處理法或乾式處理法。由進行均一之處理的觀點來看，宜為濕式處理法。

【0037】矽烷耦合劑之種類可舉胺基矽烷系耦合劑、環氧基矽烷系耦合

劑、巰基矽烷系耦合劑、矽烷系耦合劑、有機矽氮烷化合物等。矽烷耦合劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0038】 具體而言，矽烷耦合劑可列舉：胺丙基甲氧基矽烷、胺丙基三乙氧基矽烷、脲丙基三乙氧基矽烷、N-苯基胺丙基三甲氧基矽烷、N-2(胺乙基)胺丙基三甲氧基矽烷等之胺基矽烷系耦合劑；環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、環氧丙氧基丁基三甲氧基矽烷、(3,4-環氧環已基)乙基三甲氧基矽烷等之環氧基矽烷系耦合劑；巰丙基三甲氧基矽烷、巰丙基三乙氧基矽烷等之巰基矽烷系耦合劑；甲基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、十八烷基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、咪唑矽烷、三吩矽烷等之矽烷系耦合劑；$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(CH_3)C1_2$、$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3CH_2CH_2SiCl_3$、$CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_7F_{15}CONHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_8F_{17}CO_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_8F_{17}$-O-$CF(CF_3)CF_2$-O-$C_3H_6SiCl_3$、$C_3F_7$-O-$(CF(CF_3)CF_2$-$O)_2$-$CF(CF_3)CONH$-$(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$等之含氟矽烷偶合劑；六甲基二矽氮烷、六苯基二矽氮烷、三矽氮烷、環三矽氮烷、1,1,3,3,5,5-六甲基環三矽氮烷等之有機矽氮烷化合物等。

【0039】 矽烷耦合劑之附著量相對於球狀氧化矽粒子100質量份宜為0.01質量份以上，較宜為0.02質量份以上，更宜為0.10質量份以上，且較宜為5質量份以下，更宜為2質量份以下。

【0040】 球狀氧化矽粒子之表面經以矽烷耦合劑進行處理一事，可藉由利用IR檢測出來自矽烷耦合劑之取代基的波峰來確認。又，矽烷耦合劑之附著量

可藉由碳量來測定。

【0041】 氧化矽粒子分散液中，球狀氧化矽粒子宜在10~85質量%之範圍內來包含。球狀氧化矽粒子之含量若為10質量%以上，添加於樹脂組成物中之氧化矽粒子分散液的量便可以較少之量賦予所期望之剝離強度，若為85質量%以下，則分散液之黏度不會過度上升，而容易處置。氧化矽粒子分散液中之球狀氧化矽粒子的含量較宜為15質量%以上，更宜為20質量%以上，尤宜為25質量%以上，且較宜為80質量%以下，更宜為75質量%以下，尤宜為70質量%以下，最宜為60質量%以下。

【0042】 (矽烷化合物)

本發明氧化矽粒子分散液中宜含有矽烷化合物，前述矽烷化合物具有選自於由乙烯基、苯基、苯胺基、碳數4以上之烷基、甲基丙烯醯基及環氧基所構成群組中之至少1種基。藉由含有前述矽烷化合物，在使樹脂組成物含有氧化矽粒子分散液時，球狀氧化矽粒子之表面會親近樹脂，故可更提高樹脂組成物之剝離強度。此外，球狀氧化矽粒子經以矽烷耦合劑進行處理時，不一定需要添加矽烷化合物。

【0043】 前述矽烷化合物可列舉例如：乙烯基矽烷、苯基矽烷、苯胺基矽烷、己基矽烷、癸基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、胺丙基矽烷等。該等可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。其中，由與樹脂之相互作用的觀點來看，又宜為包含乙烯基、苯基、甲基丙烯醯基、環氧基或苯胺基之矽烷化合物，較宜為包含乙烯基、苯基、甲基丙烯醯基或苯胺基之矽烷化合物，更宜為包含苯基或甲基丙烯醯基之矽烷化合物。此時，後述捏合物或本發明氧化矽粒子分散液中之氧化矽粒子的分散性會提升，從而其黏度與由其形成之成形物的剝離強度尤其容易維持平衡。

【0044】 氧化矽粒子分散液中，矽烷化合物宜在0.01~5質量%之範圍內來

包含。矽烷化合物之含量若為0.01質量%以上，在使樹脂組成物含有氧化矽粒子分散液時，便會提高球狀氧化矽粒子與樹脂之相溶性，而可提高樹脂組成物之剝離強度；若為5質量%以下，則可抑制殘留於組成物中，而可降低對樹脂組成物物性之影響。氧化矽粒子分散液中之矽烷化合物的含量較宜為0.02質量%以上，更宜為0.04質量%以上，尤宜為0.05質量%以上，且較宜為4質量%以下，尤宜為3質量%以下。

【0045】(有機搖變劑)

本發明氧化矽粒子分散液中，宜更含有有機搖變劑。

有機搖變劑係為了以下目的而添加：抑制球狀氧化矽粒子凝集、沉澱在氧化矽粒子分散液及含有氧化矽粒子分散液之樹脂組成物或漿料中；以及，提升熔劑對樹脂組成物或漿料之硬化物的潤濕性。

【0046】有機搖變劑包含例如：由植物油脂肪酸與胺合成之脂肪酸醯胺類(醯胺蠟系)；脂肪酸酯類、聚醚類、硫酸化油、高級醇硫酸鹽等界面活性劑系；聚羧酸酯類；聚羧酸醯胺類；脲改質化合物；但不包含被稱為蓖麻油蠟之加氫蓖麻油系者、及將聚乙烯予以氧化處理而導入有極性基之蠟的氧化聚乙烯系者。有機搖變劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0047】有機搖變劑可以市售物取得，可列舉例如：BYK(註冊商標)-R606、BYK(註冊商標)-405、BYK(註冊商標)-R605、BYK(註冊商標)-R607、BYK(註冊商標)-410、BYK(註冊商標)-411、BYK(註冊商標)-415、BYK(註冊商標)-430、BYK(註冊商標)-431、BYK(註冊商標)-7410ET、BYK(註冊商標)-7411ES(以上為BYK Japan公司製)、Talen 1450、Talen 2000、Talen 2200A、Talen 7200-20、Talen 8200-20、Talen 8300-20、Talen 8700-20、Talen BA-600、Flownon SH-290、Flownon SH-295S、Flownon SH-350、Flownon HR-2、Flownon HR-4AF(以上為共榮社化學公司製)。

【0048】 氧化矽粒子分散液中，有機搖變劑宜在0.01~5質量%之範圍內來包含。有機搖變劑之含量若為0.01質量%以上，在分散液中便能抑制球狀氧化矽粒子之凝集，在使樹脂組成物含有氧化矽粒子分散液時，則可抑制樹脂蓄積於球狀氧化矽粒子間。藉此可提高樹脂組成物之剝離強度。又，有機搖變劑之含量若為5質量%以下，則可抑制殘留於組成物中，而可降低對樹脂組成物物性之影響。氧化矽粒子分散液中之有機搖變劑的含量較宜為0.02質量%以上，更宜為0.04質量%以上，尤宜為0.05質量%以上，且較宜為4質量%以下，更宜為3質量%以下，尤宜為2.5質量%以下。

【0049】 本發明氧化矽粒子分散液亦可在不損及本發明效果之範圍內包含其他任意成分。任意成分可舉例如氧化鋁等其他無機填料、硬化組成物等。

【0050】 (氧化矽粒子分散液之物性)

關於本發明氧化矽粒子分散液，在令球狀氧化矽粒子之固體成分濃度為70質量%時，氧化矽粒子分散液在25℃下之黏度宜為20~20000mPa・s。

球狀氧化矽粒子之固體成分濃度為50質量%之氧化矽粒子分散液在25℃下之黏度若為20mPa・s以上，便可防止氧化矽之沉降(浮起)分離，若為20000mPa・s以下，則可在維持住氧化矽之分散狀態下使用。前述黏度較宜為50mPa・s以上，更宜為75mPa・s以上，尤宜為100mPa・s以上，最宜為500mPa・s以上。且較宜為15000mPa・s以下，更宜為12000mPa・s以下，尤宜為10000mPa・s以下。

【0051】 <氧化矽粒子分散液之製造方法>

本發明氧化矽粒子分散液係使球狀氧化矽粒子之粉末分散於溶劑中而獲得。球狀氧化矽粒子可藉由製造來獲得，亦可使用市售之球狀氧化矽粒子。

以下說明球狀氧化矽粒子之製造方法與使用其之氧化矽粒子分散液之製造方法。

【0052】 (球狀氧化矽粒子之製造方法)

球狀氧化矽粒子之製造方法可舉下述方法：藉由濕式法形成球狀之氧化矽前驅物，再從該前驅物獲得球狀氧化矽粒子。所謂濕式法係指包含下述步驟之方式：藉由使用液體者作為氧化矽源並使其凝膠化，而獲得球狀氧化矽粒子之原料。藉由使用濕式法可形成球狀之氧化矽粒子，故無須藉由粉碎等來修整粒子形狀，結果可獲得比表面積小之粒子。又，濕式法不易生成與平均粒徑相較甚小之粒子，而有在燒成後比表面積容易變小之傾向。又，濕式法可藉由調整氧化矽源之不純物來調整鈦等之不純物元素的量，而可進一步做成使前述不純物元素均一分散於粒子中之狀態。

【0053】濕式法可舉例如噴霧法、乳膠・凝膠化法等。以乳膠・凝膠化法來說，例如係將包含氧化矽前驅物之分散相與連續相乳化，並將所得之乳膠予以凝膠化後獲得球狀之氧化矽前驅物。乳化方法宜為透過微小孔部或多孔質膜將包含氧化矽前驅物之分散相供給至連續相來製作乳膠之方法。藉此製作均一液滴徑之乳膠，結果可獲得均一粒徑之球狀氧化矽。所述乳化方法可使用微混合器法或膜乳化法。例如，微混合器法係揭示於國際公開第2013/062105號中。

【0054】以濕式法所得之球狀之氧化矽前驅物的細孔容積期望為0.3~2.2ml/g。氧化矽前驅物之細孔容積若為0.3ml/g以上，在燒成時氧化矽粒子會充分收縮，而可縮小比表面積。氧化矽前驅物之細孔容積宜為0.3ml/g以上，較宜為0.6ml/g以上，更宜為0.7ml/g以上。又，氧化矽前驅物之細孔容積若為2.2ml/g以下，能抑制燒成前之饋入總體密度變得過大，而可提升生產性。氧化矽前驅物之細孔容積宜為2.2ml/g以下，較宜為1.8ml/g以下，最宜為1.5ml/g以下。

【0055】細孔容積係藉由根據使用比表面積・細孔分布測定裝置(例如，MicrotracBEL公司製「BELSORP-miniII」，Micromeritics公司製「TriStarII」等)之氮吸附法的BJH法求出。

【0056】以濕式法所得之氧化矽前驅物之燒失量(ignition loss)期望為5.0~15.0質量%。燒失量係附著於氧化矽前驅物之附著水與由氧化矽前驅物中所含之矽烷醇基縮合所產生之水的總和，藉由氧化矽前驅物具有適度之矽烷醇基，在燒成時會進行縮合，而容易減少矽烷醇基。燒失量若過多，燒成時之產率會下降，而生產性會變差，故氧化矽前驅物之燒失量宜為15.0質量%以下，較宜為13.0質量%以下，最宜為12.0質量%以下。燒失量若過少，燒成時容易殘留矽烷醇基，故氧化矽前驅物之燒失量宜為5.0質量%以上，較宜為6.0質量%以上，最宜為7.0質量%以上。

【0057】在此，燒失量係遵循JIS K0067，將氧化矽前驅物1g在850℃下加熱乾燥0.5小時，求出此時之質量減量。

【0058】球狀氧化矽粒子可藉由將前述球狀氧化矽前驅物進行熱處理來獲得。熱處理係將球狀氧化矽粒子燒固進行外殼之緻密化的同時，減少表面之矽烷醇基量，使介電正切降低。熱處理之溫度宜為700℃以上，較宜為800℃以上，最宜為900℃以上。又，溫度若過高，粒子會變得容易凝集而在樹脂組成物中之細度會變大，故宜為1600℃以下，較宜為1500℃以下，最宜為1400℃以下。亦即，宜在700~1600℃之範圍內進行熱處理。

【0059】前述熱處理之方式無特別限定，可舉以靜置方式進行之熱處理、以旋窯方式進行之熱處理、以噴霧燃燒進行之熱處理等之方式。

【0060】藉由上述步驟所得之球狀氧化矽粒子有時會因乾燥或燒成步驟而凝集，故為了製成容易處置之凝集徑亦可進行碎解，惟在本發明中係直接與溶劑混合而獲得氧化矽粒子分散液。

碎解之方法例如有：使用乳缽之方法；使用乾式或濕式球磨機之方法；使用振盪式篩之方法；使用角柱式粉碎機、切磨機、鎚磨機、刀磨機、輥磨機、噴射磨機等碎解機之方法等。

【0061】依上述方式可獲得用於本發明氧化矽粒子分散液之前述球狀氧化矽粒子。

【0062】(氧化矽粒子分散液之調製)

所得之球狀氧化矽粒子與溶劑混合而獲得氧化矽粒子分散液。本發明氧化矽粒子分散液之製造方法包含下述程序：將溶劑與球狀氧化矽粒子之粉末混合並將混合液進行分散處理，再進行分級而去除球狀氧化矽粒子之凝集物。球狀氧化矽粒子係使用下述者：中值粒徑d50為0.5~20μm，且比表面積A(m^2/g)與中值粒徑d50(μm)之積A×d50為2.7~5.0μm・m^2/g。溶劑之種類或使用量、球狀氧化矽粒子之其他物性如前所述。

【0063】球狀氧化矽粒子之粉末宜以10~85質量%之比率混合在氧化矽粒子分散液中。球狀氧化矽粒子之比率若過少，之後的濃縮步驟之生產性便會降低，又若過多則氧化矽粒子分散液之黏度會過度上升，而有分散處理之生產性降低之情形，故宜在10~85質量%之範圍。球狀氧化矽粒子之使用量較宜為15質量%以上，更宜為20質量%以上，尤宜為25質量%以上，且較宜為80質量%以下，更宜為75質量%以下，尤宜為70質量%以下，最宜為60質量%以下。

【0064】包含溶劑與球狀氧化矽粒子之混合液的分散處理可使用在顏料分散等所使用之分散裝置。可列舉例如：分散機、均質攪拌機、行星式混合機等之混合機類；均質機(M TECHNIQUE公司製「CLEARMIX」、PRIMIX公司「FILMIX」等、Silverson公司製「Abramix」等)類；塗料調節器(Red Devil公司製)、膠體磨機(PUC公司製「PUC Colloid Mill」、IKA公司製「Colloid Mill MK」)類；錐形磨機(IKA公司製「Cone Mill MKO」等)、球磨機、混砂機(Shinmaru Enterprises公司製「DYNO-MILL」等)、磨碎機、珠磨機(Pearl Mill)(EIRICH公司製「DCP Mill」等)、CoBall-Mill等之介質型分散機；濕式噴射磨機(Genus公司製「Genus PY」、Sugino Machine公司製「STAR BURST」、NANOMIZER公司製

「Nanomizer」等)、M TECHNIQUE公司製「CLEAR SS-5」、奈良機械公司製「MICROS」等之無介質分散機；其他輥磨機、捏合機等。其中期望不使用粉碎介質(球、珠等)者。因若使用粉碎介質，恐有已磨耗之介質之汙染。具體上期望為濕式噴射磨機(Genus公司製「Genus PY」、Sugino Machine公司製「STAR BURST」、NANOMIZER公司製「Nanomizer」等)、M TECHNIQUE公司製「CLEAR SS-5」、奈良機械公司製「MICROS」等之無介質分散機。

【0065】 又，分散處理時之溫度宜在0~100℃下進行。在此，分散處理時之溫度係指處理前後之溫度範圍。藉由在前述溫度範圍下進行分散處理，能適度維持溶劑之黏度，維持生產性，且能抑制溶劑之蒸發而可容易控制固體成分。處理溫度較宜為5℃以上，更宜為10℃以上，且較宜為90℃以下，更宜為80℃以下。

【0066】 分散處理之時間以不進行粒子破壞之方式因應使用之分散裝置適當設定即可，宜以0.5~60分鐘進行，較宜為0.5~10分鐘，更宜為0.5~5分鐘。

【0067】 其後，將即使以分散處理也無法完全分散而殘留之球狀氧化矽粒子之凝集物進行濕式分級。濕式分級可舉藉由篩或離心力進行之分級等。使用篩時，宜藉由孔徑100μm以下之篩進行分級。篩宜使用例如電鑄篩這類具有緻密格子狀結構之金屬。

【0068】 篩之孔徑宜為100μm以下，較宜為75μm以下，更宜為50μm以下，尤宜為35μm以下。且，篩之孔徑之下限宜為0.2μm以上，較宜為0.5μm以上，更宜為1μm以上。亦即，篩之孔徑宜在0.2~100μm之範圍。

【0069】 其後，視需要亦可進行稀釋或濃縮，調整成適當之濃度。濃縮方法可舉汽化濃縮、固液分離等。

【0070】 此外，本發明氧化矽粒子分散液之製造方法亦可將矽烷耦合劑添加至溶劑與球狀氧化矽粒子之混合液中。作為矽烷耦合劑係例示前述矽烷耦合

劑。

【0071】 <樹脂組成物>

本發明氧化矽粒子分散液可與樹脂混合製成樹脂組成物來利用。樹脂組成物中，宜在5~70質量%之範圍內包含球狀氧化矽粒子，較宜為10~50質量%。

【0072】 樹脂可使用以下1種或2種以上等：環氧樹脂、聚矽氧樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、不飽和聚酯、氟樹脂、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺等之聚醯胺；聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸乙二酯等之聚酯；聚伸苯硫醚、芳香族聚酯、聚碸、液晶聚合物、聚醚碸、聚碳酸酯、馬來醯亞胺改質樹脂、ABS樹脂、AAS(丙烯腈-丙烯酸橡膠・苯乙烯)樹脂、AES(丙烯腈・乙烯・丙烯・二烯橡膠-苯乙烯)樹脂、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)。因樹脂組成物之介電正切亦會受樹脂之特性影響，故考慮該等來選擇使用之樹脂即可。

【0073】 樹脂組成物亦可包含有上述樹脂或溶劑以外之任意成分。任意成分可舉例如分散助劑、界面活性劑、氧化矽以外之填料等。

【0074】 此外，使用本發明樹脂組成物來製作樹脂膜時，其介電正切在頻率10GHz下宜為0.012以下，較宜為0.010以下，更宜為0.009以下。樹脂膜在頻率10GHz下之介電正切若為0.012以下，因具有優異之電特性故可期待利用於電子機器或通訊機器等。介電正切愈小愈可抑制電路之傳輸損耗，故無特別限定下限值。

【0075】 介電正切可使用分離後介電質共振器(SPDR；Split-Post Dielectric Resonator)(例如，Agilent Technologies公司製)來測定。

【0076】 又，上述樹脂膜之平均線膨脹係數宜為10~50ppm/℃。平均線膨脹係數若在前述範圍，便是在與廣泛作為基材使用之銅箔的熱膨脹係數相近之

範圍，故電特性優異。平均線膨脹係數較宜為12ppm/℃以上，更宜為15ppm/℃以上，且較宜為40ppm/℃以下，更宜為30ppm/℃以下。

【0077】 平均線膨脹係數係藉由下述方式來求出：使用熱機械分析裝置(例如，島津製作所公司製「TMA-60」)，將上述樹脂膜在荷重5N、升溫速度2℃/分鐘下加熱，測定試樣從30℃至150℃之尺寸變化，並算出平均。

【0078】 本發明氧化矽粒子分散液可作為各種填充材使用，特別是可適宜作為可用於製作電子基板的樹脂組成物之填充材來使用，該電子基板係可用於電腦、筆記型電腦、數位相機等之電子機器、或智慧型手機、遊戲機等之通訊機器等者。具體而言，本發明氧化矽粒子分散液因低介電正切化、低傳輸損耗化、低吸濕化、剝離強度提升，故還能期待應用於樹脂組成物、預浸體、覆金屬箔積層板、印刷配線板、樹脂片、接著層、接著膜、阻焊劑、凸塊回焊用、再配線絕緣層、固晶材、密封材、底部填料、封模底部填料及積層電感器等。

【0079】 實施例

以下舉實施例來詳細說明本發明，惟本發明不受該等所限。在以下說明中，共通成分係使用相同之物。

又，例1~7為實施例，例8~10為比較例。

【0080】 <試驗例1>

試驗例1係製作球狀氧化矽粒子及製作使用所得球狀氧化矽粒子之氧化矽粒子分散液。

【0081】 (例1)

使用以濕式法製造之氧化矽粉末1(AGC Si-Tech公司製：H-31，d50=3.5μm)作為球狀氧化矽前驅物。將150g之氧化矽粉末1填充至氧化鋁坩堝中，在電爐內溫度1200℃下加熱處理1小時。加熱處理後冷卻至室溫，用瑪瑙乳缽磨碎而獲得球狀氧化矽粒子之集合體、即球狀氧化矽粉末。

【0082】將所得球狀氧化矽粉末100g與甲基乙基酮(MEK)43g放入250ml之塑膠瓶中，使用攪拌轉子以30rpm攪拌2小時。使用濕式微粒子化裝置(Sugino Machine股份公司製之STAR BURST MINI，型號：HJP-25001)，以加壓壓力100MPa使所得混合液從φ0.1mm之噴嘴噴出，並重複該操作3次。使所得漿料通過孔徑10μm之電鑄篩，而獲得固體成分70質量%之氧化矽粒子分散液。

【0083】(例2)

除了使用以濕式法製造之氧化矽粉末2(AGC Si-Tech公司製：H-51，d50=5.5μm)作為球狀氧化矽前驅物外，進行與例1相同之處理而獲得氧化矽粒子分散液。

【0084】(例3)

使用以濕式法製造之氧化矽粉末3(AGC Si-Tech公司製：H-121，d50=13μm)作為球狀氧化矽前驅物，及，使漿料通過孔徑30μm之電鑄篩，除此之外進行與例1相同之處理而獲得氧化矽粒子分散液。

【0085】(例4)

使用以濕式法製造之氧化矽粉末4(AGC Si-Tech公司製：H-201，d50=20μm)作為球狀氧化矽前驅物，及，使漿料通過孔徑40μm之電鑄篩，除此之外進行與例1相同之處理而獲得氧化矽粒子分散液。

【0086】(例5)

將例4中所得之球狀氧化矽粉末100g及甲基乙基酮(MEK)43g、KBM-503 0.10g(3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷，信越化學工業公司製)放入250ml之塑膠瓶中，使用攪拌轉子以30rpm攪拌2小時。將所得之混合液在80°C下加熱1小時後進行冷卻，使用濕式微粒子化裝置(Sugino Machine股份公司製之STAR BURST MINI，型號：HJP-25001)，以加壓壓力100MPa使其從φ0.1mm之噴嘴噴出，並重複該操作3次。使所得漿料通過孔徑10μm之電鑄篩，而獲得固體成分70

質量%之氧化矽粒子分散液。

【0087】(例6)

將例4中所得之球狀氧化矽粉末100g及甲基乙基酮(MEK)43g、BYK(註冊商標)-R606 0.10g(聚羥基羧酸酯，BYK公司製)放入250ml之塑膠瓶中，使用攪拌轉子以30rpm攪拌2小時。使用濕式微粒子化裝置(Sugino Machine股份公司製之STAR BURST MINI，型號：HJP-25001)，以加壓壓力100MPa使所得混合液從φ0.1mm之噴嘴噴出，並重複該操作3次。使所得漿料通過孔徑10μm之電鑄篩，而獲得固體成分70質量%之氧化矽粒子分散液。

【0088】(例7)

在例5中，除了將KBM-503變更成KBM-103 0.10g(三甲氧基苯基矽烷，信越化學工業公司製)外，以與例5相同方式而獲得氧化矽粒子分散液。

【0089】(例8)

使用由以乾式法製造之原料氧化矽所製造之球狀氧化矽粉末5(Denka公司製：FB-5D)。將150g之球狀氧化矽粉末5填充至氧化鋁坩堝中，在電爐內溫度1300℃下加熱處理1小時。加熱處理後冷卻至室溫，用瑪瑙乳缽磨碎而獲得球狀氧化矽粉末。使用所得之球狀氧化矽粉末，以與例1相同方式而獲得氧化矽粒子分散液。

【0090】(例9)

使用由以VMC法製造之原料氧化矽所製造之球狀氧化矽粉末6(Admatechs公司製：SC-04)，以與例1相同方式而獲得氧化矽粒子分散液。

【0091】(例10)

直接使用例4所得之球狀氧化矽粉末10g。

【0092】此外，關於上述各例中所製出之球狀氧化矽粉末，依以下測定比表面積、中值粒徑、製成捏合物時之黏度及70質量%分散液之黏度，並將所得

結果列示於表1。

【0093】 1.比表面積

將球狀氧化矽粒子在230℃下減壓乾燥以完全去除水分，作為試料。針對該試料，藉由Micromeritics公司製之自動比表面積・細孔分布測定裝置「TriStarII」，使用氮氣以多點BET法求出比表面積。

【0094】 2.中值粒徑

中值粒徑係使用雷射繞射式粒度分布測定裝置(MicrotracBEL公司製MT3300EXII)來測定。在裝置內照射3次超音波60秒鐘使球狀氧化矽粒子分散後進行測定。測定係60秒鐘各進行2次，並求出其平均值。

【0095】 3.捏合物之黏度

將熟亞麻仁油(山桂產業公司製)6質量份與球狀氧化矽粒子8質量份混合，使用自轉公轉式攪拌機之脫泡練太郎(THINKY公司製)以2000rpm捏合3分鐘而製作出捏合物。使用旋轉式流變儀在剪切速度1s^{-1}下對所得捏合物測定30秒，求出在30秒時間點之黏度。此外僅以熟亞麻仁油測定之黏度為46mPa・s。

【0096】 4.氧化矽粒子分散液之黏度

將球狀氧化矽粒子42g與甲基乙基酮(MEK)18g放入100ml之塑膠瓶中(固體成分濃度70質量%)，使用攪拌轉子以30rpm攪拌2小時。使用濕式微粒子化裝置(Sugino Machine股份公司製之STAR BURST MINI，型號：HJP-25001)，以加壓壓力50MPa使所得混合液從φ0.1mm之噴嘴噴出，並重複該操作3次。將所得漿料調整成25℃，並使用旋轉式流變儀(安東帕(Anton paar)公司製，Modular Rheometer PhysicaMCR-301)以剪切速度1rpm測定其黏度30秒，求出所得之在30秒時間點之黏度。

【0097】 <試驗例2>

(評估試樣A(樹脂膜)之製作)

使用例1~9之氧化矽粒子分散液及例10之球狀氧化矽粉末來製作樹脂膜。

一邊將聯苯型環氧樹脂(環氧當量276，日本化藥(股)製「NC-3000」)25質量份攪拌至甲基乙基酮(MEK)13質量份中一邊使其加熱溶解。冷卻至室溫後，對其混合活性酯系硬化劑(DIC(股)製「HP8000-65T」，活性基當量223，非揮發成份65質量%之甲苯溶液)32質量份，使用脫泡練太郎以2000rpm捏合5分鐘後，混合4-二甲基胺基吡啶(DMAP)0.9質量份、2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成工業股份公司製「2E4MZ」)1.6質量份作為硬化促進劑，使用均質分散機以2000rpm混合5分鐘。以使成為90質量份之粒子粉末之方式，秤量並對其混合氧化矽粒子分散液或球狀氧化矽粉末，並使用均質分散機以2000rpm混合5分鐘。

【0098】 接下來，準備經脫模處理之透明聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜(LINTEC公司製「PET5011 550」，厚度50μm)。使用灑佈器將所得之清漆以使乾燥後之厚度成為40μm之方式塗敷於該PET膜之脫模處理面，並在100℃之吉爾烘箱(Geer oven)內乾燥10分鐘後裁斷，而製作出長200mm×寬200mm×厚度40μm之具備有樹脂膜的未硬化物(B階段膜)之未硬化積層膜。

將所得之未硬化積層膜在設定成190℃之吉爾烘箱內加熱90分鐘使樹脂膜的未硬化物硬化，而製出硬化膜。

【0099】 (評估試樣B(積層體)之製作)

(1)層合步驟

準備單面粗化銅箔(F0-WS，厚度18μm，表面粗度Rz=1.2μm，古河電氣工業公司製)。使用名機製作所公司製「批次式真空層合機MVLP-500-IIA」將上述製出之未硬化積層膜以使未硬化樹脂膜(B階段膜)之表面與銅箔粗化面相對向的方式對該銅箔進行層合，而獲得由銅箔/B階段膜/PET膜構成之積層結構體。層合條件係設為下述條件：減壓30秒使氣壓成為13hPa以下，其後30秒鐘在100℃及壓力0.8MPa下進行加壓。

(2)膜剝離步驟

將積層結構體之PET膜剝離。

(3)硬化步驟

將積層板放入內部溫度為180℃之吉爾烘箱內30分鐘，使B階段膜硬化而形成絕緣層。

【0100】(評估)

1.剝離強度之測定

針對評估試樣B，於銅箔側以成為1cm寬度之方式呈窄條狀劃出切痕。將基板安裝於90°剝離試驗機，以夾具抓起劃有切痕之銅鍍敷之端部，將銅鍍敷剝離20mm來測定剝離強度(N/cm)。

【0101】2.塗膜之凸粒

觀察前述未硬化積層膜之外觀，評估塗膜之凸粒。評估基準如下。此外，將A、B評估判斷為可實用。

[評估基準]

A(佳)：無凸粒。

B(可)：於塗敷後觀察到細微之凹凸。

C(不佳)：於塗敷時觀察到因附著粗大粒子造成之劃痕。

【0102】將上述試驗結果一同列示於表1。

〔0103〕 『表1』

表1

	比表面積	中值粒徑	比表面積與中值粒徑之積	混合物在1s^{-1}下之黏度	有無凝集分散液	粒子70質量%分散液之黏度	剝離強度	塗膜之凸粒
	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	無	4,000	50	C

〔0104〕 由表1可知，相較於例8~10，例1~7之剝離強度高且接著力強。又，例1~7之塗膜之凸粒的評估結果亦良好，皆為適於實用之物。相對於此，例8~10之剝離強度低，還觀察到塗膜之凸粒。

〔0105〕 予等已詳細且參照特定實施形態說明了本發明，但顯然熟知此項技藝之人士可在不脫離本發明精神與範圍下施予各種變更或修正。本申請案係立基於2022年5月9日提申之日本專利申請案(日本特願2022-077093)，並在此將其內容納入作為參考。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種氧化矽粒子分散液，包含球狀氧化矽粒子與溶劑，前述球狀氧化矽粒子之中值粒徑d50為0.5~20μm，且前述球狀氧化矽粒子之比表面積A(m^2/g)與前述中值粒徑d50(μm)之積A×d50為2.7~5.0μm・m^2/g。

【請求項2】 如請求項1之氧化矽粒子分散液，其中前述球狀氧化矽粒子之比表面積為0.1~10m^2/g。

【請求項3】 如請求項1或2之氧化矽粒子分散液，其中前述球狀氧化矽粒子藉由下述測定方法所測定之黏度為5000mPa・s以下；

(測定方法)

將前述氧化矽粒子分散液乾燥而獲得粉末狀之球狀氧化矽粒子，再將所得粉末狀之球狀氧化矽粒子8質量份與熟亞麻仁油6質量份混合並以2000rpm捏合3分鐘後，以旋轉式流變儀在剪切速度1s^{-1}下對所得捏合物測定30秒，求出在30秒時間點之黏度。

【請求項4】 如請求項1至3中任一項之氧化矽粒子分散液，其更含有矽烷化合物，前述矽烷化合物具有選自於由乙烯基、苯基、苯胺基、碳數4以上之烷基、甲基丙烯醯基及環氧基所構成群組中之至少1種基。

【請求項5】 如請求項1至4中任一項之氧化矽粒子分散液，其更含有有機搖變劑。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項之氧化矽粒子分散液，其中前述溶劑包含選自於由水、烴類、醇類、乙酸酯類、酮類、賽璐蘇類、二醇醚類、氯化烴類及極性溶劑所構成群組中之至少1種。

【請求項7】 如請求項1至6中任一項之氧化矽粒子分散液，其中令前述球狀氧化矽粒子之固體成分濃度為70質量%時，前述氧化矽粒子分散液在25℃下之黏度為20~20000mPa・s。

【請求項8】 一種樹脂組成物，包含如請求項1至7中任一項之氧化矽粒子分散液。

【請求項9】 一種氧化矽粒子分散液之製造方法，係將溶劑與球狀氧化矽粒子之粉末混合並將混合液進行分散處理，再進行分級而去除球狀氧化矽粒子之凝集物，前述球狀氧化矽粒子之中值粒徑d50為0.5~20μm，且比表面積A(m^2/g)與前述中值粒徑d50(μm)之積A×d50為2.7~5.0μm・m^2/g。