



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0050114
(43) 공개일자 2025년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/12 (2006.01) C01B 33/18 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 33/12 (2013.01)
C01B 33/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2025-7009835

(22) 출원일자(국제) 2024년09월25일
심사청구일자 2025년03월25일

(85) 번역문제출일자 2025년03월25일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2024/034041

(87) 국제공개번호 WO 2025/074910
국제공개일자 2025년04월10일

(30) 우선권주장
JP-P-2023-172291 2023년10월03일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시끼가이샤 도꾸야마
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1

(72) 발명자
와타나베 사토시
일본 7458648 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가
부시끼가이샤 도꾸야마 나이
미즈카미 나오
일본 7458648 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가
부시끼가이샤 도꾸야마 나이

(74) 대리인
김태홍, 신윤숙, 이원천, 김진희

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 실리카 분말, 수지 조성물 및 분산체

(57) 요약

본 발명은 반도체 밀봉재 등의 수지 충전재로서 이용한 경우에, 필터를 충분한 충전량을 얻으면서 배합할 수 있는 충전 특성과 협(狹)갭 침투성이 우수한 수지 조성물 수지를 얻을 수 있는 실리카 분말을 제공한다. 본 발명의 실리카 분말은, 레이저 회절 산란법에 의한 체적 기준 누적 50% 직경 D50이 0.05~2.00 μm 이고, 동적 화상 해석법에 의해 검출되는 5 μm 를 초과하는 독립 입자량이 100 ppm 미만인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/36 (2013.01)

C01P 2002/70 (2013.01)

C01P 2004/32 (2013.01)

C01P 2004/51 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

구(球)형 실리카 입자를 포함하는 실리카 분말로서, 하기 분산 방법 A에 의해 분산한 분산액의 레이저 회절 산란법에 의한 체적 기준 누적 50% 직경 D50이 0.05 내지 2.00 μm , 체적 기준 누적 100% 직경 D100이 5 μm 이하이고, 하기 분산 방법 B에 의해 분산한 분산액의 동적 화상 해석법에 의해 검출되는 5 μm 를 초과하는 입자량이 100 ppm 이상이며 또한 5 μm 를 초과하는 독립 입자량이 100 ppm 미만인 것을 특징으로 하는 실리카 분말.

[분산 방법 A] 실리카 분말의 5 질량% 에탄올 현탁액을, 주파수 20 kHz의 초음파 호모게나이저로 5분간 분산하는 방법.

[분산 방법 B] 실리카 분말의 0.1 질량% 수현탁액을, 주파수 40 kHz의 초음파 세정기로 30분간 분산하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 구형 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리되고, 상기 실란 커플링제의 성분량이 2.0~22.0개/ nm^2 인 것인 실리카 분말.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 레이저 회절 산란법에 의해 얻어지는 체적 기준 누적 50% 직경 D50(μm)과 D100 체적 기준 누적 100% 직경 D100(μm)의 비(D100/D50)가 1 이상 5 이하인 것인 실리카 분말.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 레이저 회절 산란법에 의해 얻어지는 체적 기준 누적 50% 직경 D50과 체적 기준 누적 90% 직경 D90으로부터 식 (1)로 구해지는 상기 실리카 분말의 조대(粗大) 입자의 양(V90)이 10 이상 또한 100 미만인 것인 실리카 분말.

$$V90 = \{(D90 - D50) / D50\} \times 100 \quad (1)$$

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 실리카 분말이 수지에 분산되어 이루어지는 수지 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 실리카 분말이 용매 중에 분산되어 이루어지는 분산체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 밀봉재, 액정 시일제 및 필름 등의 충전재로서 적합하게 사용할 수 있는 실리카 분말, 수지 조성물 및 분산체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전자 기기의 고성능화, 소형 경량화에 따라, 탑재되는 반도체 패키지의 형태도, 고집적화, 고밀도화, 박형화가 진행되고 있다. 이러한 반도체 패키지의 실용화에는, 집적 회로의 설계와 함께, 그 설계에 적합한 밀봉재의 개발이 필요 불가결하다.

[0003] 예컨대, 반도체 칩과 배선 기관 사이에 충전되는 언더필레에는 주로 에폭시 수지가 이용되지만, 에폭시 수지, 반도체 칩, 및 배선 기관은, 각각 상이한 선팅창 계수를 갖는다. 그 때문에, 접속부가 응력을 흡수할 수 없으면, 상기 접속부에 크랙이 발생하는 경우가 있다. 이 크랙의 발생을 억제하기 위해서, 언더필레에는, 실리

카 등의 선펡창 계수가 비교적 작은 필터를 분산시키고 있다. 이때, 밀봉재의 선펡창 계수를 억제하기 위해서, 저선펡창 필터의 충전량을 높게 하는 것이 요구되고 있다. 또한, 필터를 첨가한 언더필제를 갭에 침투시켰을 때에 보이드가 발생하지 않는 것, 즉, 충분한 협(狹)갭 침투성이 요구되고 있다.

[0004] 상기 필터의 충전량을 높게 하기 위해서, 분산성이 우수하고, 분산 입자 직경이 작으며, 또한 분산 시의 입도 분포가 좁은 친수성 건식 실리카 분말이 제안되어 있다(특허문헌 1). 그러나, 특허문헌 1에 기재된 실리카 분말에서는, 분산 입자 직경이 작기 때문에, 갭에 침투시켰을 때에 보이드가 발생하지 않는 한편, 수지 조성물체의 증점 효과를 야기하여, 이것을 충전한 수지 조성물의 점도가 높아지기 때문에, 충분한 충전량을 얻을 수 없다고 하는 과제가 남겨져 있었다.

[0005] 또한, 입경의 균일성이 높은 실리카 입자의 표면을 실란 커플링제로 처리함으로써 수지와 친화성을 향상시키는 방법이 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 2). 특허문헌 2에 기재된 실리카 입자는, 종래의 실리카 입자가 에폭시기 함유 실란 커플링제로 표면 처리되면, 실리카 입자의 건조 시에 실리카 입자 단독으로 응집하는 곳을, 질소 함유 화합물로 더욱 표면 처리함으로써, 실리카 입자 단독의 응집을 억제할 수 있고, 수지에의 충전 시에 점도 상승을 억제하는 것이 가능한 것이 나타나 있었다. 게다가, 응집을 억제함으로써, 분급할 필요가 없는 것도 나타나 있었다. 그러나, 응집 입자는 저감할 수 있으나, 조대(粗大) 입자량으로서 정의된 눈 크기 20 μm의 체를 통과하지 않는 조대물량이 아직 0.1% 이상 잔류하고 있고, 밀봉재의 충전제로서 이용한 경우 간극 침투 시에 보이드가 발생하여, 성형 불량률의 원인이 되는 과제가 남겨져 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2014-152048호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2019-189509호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은, 간극 침투가 우수한 실리카 분말을 제공하는 것에 있다. 더욱 상세하게는, 필터를 충분한 충전량을 얻으면서 배합할 수 있는 충전 특성과 협갭 침투성이 우수한 수지 조성물 수지를 얻을 수 있는 실리카 분말을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서, 예의 검토를 행한 결과, 큰 입경의 입자(응집 입자 및 독립 입자)를 포함한 실리카 분말이어도, 특정한 입도 분포를 갖고, 또한 큰 입경의 독립 입자를 저감한 실리카 분말은, 수지와 혼련하여 상기 실리카 분말을 충전할 때의 충전 특성 및 얻어진 수지 조성물의 협갭 침투성이 우수하고, 또한 분말의 상태에서 유동성이 높아 핸들링성이 양호한 것을 발견하였다. 또한, 본 발명에 있어서 독립 입자란 일차 입자를 의미한다.

[0009] 즉, 본 발명의 실리카 분말은, 구(球)형 실리카 입자를 포함하는 실리카 분말로서, 하기 분산 방법 A에 의해 분산한 분산액의 레이저 회절 산란법에 의한, 체적 기준 누적 50% 직경 D50이 0.05~2.00 μm, 체적 기준 누적 100% 직경 D100이 5 μm 이하이고, 하기 분산 방법 B에 의해 분산한 분산액의 동적 화상 해석법에 의해 검출되는 입자 직경 5 μm를 초과하는 입자량이 100 ppm 이상이며 또한 독립 입자량이 100 ppm 미만인 실리카 분말이다.

[0010] [분산 방법 A] 실리카 분말의 5 질량% 에탄올 현탁액을, 주파수 20 kHz의 초음파 호모게나이저로 5분간 분산하는 방법.

[0011] [분산 방법 B] 실리카 분말의 0.1 질량% 수현탁액을, 주파수 40 kHz의 초음파 세정기로 30분간 분산하는 방법.

[0012] 본 발명의 실리카 분말은, 구형 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리되고, 상기 실란 커플링제의 성분량이 2.0~22.0개/nm²인 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 레이저 회절 산란법에 의한, 체적 기준 누적 50% 직경 D50(μm)과 체적 기준 누적 100% 직경 D100(μm)의 비(D100/D50)가 1 이상 5 이하인 것이 바람직하고, 레이저 회절 산란법에 의해 얻어지는 체적 기준 누적 50% 직경 D50과 누적 90 체적% 직경(D90)으로부터 식 (1)로 구해지는 상기 구형 실리카 입자의 조대 입자의 양(V90)이 10 이상 또한 100 미만인 것도 바람직하다.

[0014]
$$V90 = \{(D90 - D50) / D50\} \times 100 \quad (1)$$

발명의 효과

[0015] 본 발명의 실리카 분말은, 분산 방법 B에 의해 분산한 후에 검출되는 5 μm 를 초과하는 입경의 입자를 특정량 포함하고 있기 때문에 핸들링성이 좋고, 분산 방법 A에 의해 분산하여 측정된 체적 기준 누계 50% 직경 D50이 특정한 입경 범위에 있으며 체적 기준 누계 100% 직경 D100이 특정한 입경 미만이고, 또한 분산 방법 B에 의해 분산한 후에 검출되는 5 μm 를 초과하는 입경의 독립 입자가 저감되어 있기(독립 입자가 특정량 미만임) 때문에 상기 실리카 분말을 첨가한 수지 조성물은 우수한 충전 특성과 협괵 침투성을 양립할 수 있다. 따라서, 반도체 밀봉재나 반도체 실장 접착제의 충전재로서 적합하다. 특히, 고밀도 실장용 수지의 충전재로서 적합하게 이용할 수 있다.

[0016] 실리카 분말은 독립 입자와 응집 입자를 포함하고 있고, 실리카 분말을 첨가하여 혼련한 후의 수지 조성물 중에 입경이 큰 독립 입자나 응집 입자(이하, 이들을 큰 입경의 입자라고도 함)가 많이 포함되어 있으면 상기 수지 조성물을 반도체 밀봉재나 반도체 실장 접착제의 충전재로서 이용한 경우, 간극 침투 시에 수지 조성물의 침투가 큰 입자에 의해 저해되어, 협괵 침투성이 뒤떨어지는 것이 되기 쉽다.

[0017] 본 발명의 실리카 분말은, 약한 시어를 부여하는 분산 방법 B에 의해 분산한 후에 검출되는 5 μm 를 초과하는 입경의 입자를 특정량 포함하고 있음에도 불구하고 본 발명의 실리카 분말을 이용한 수지 조성물이 협괵 침투성이 우수한 것은, 강한 시어를 부여하는 분산 방법 A에 의해 분산하여 측정된 체적 기준 누계 100% 직경 D100이 특정한 입경 미만이고 상기 분산 방법 B에 의해 분산한 후에 검출되는 5 μm 를 초과하는 입경의 독립 입자가 특정량 미만이기 때문이지만, 이것은, 이러한 본 발명의 실리카 분말은, 수지에 첨가하여 혼련하기 전의 시어가 가해지고 있지 않은 상태에서는 응집 입자와 독립 입자를 포함하고 있으나, 수지와 혼련하여 시어가 가해진 후의 수지 조성물 중에서는, 응집 입자는 강한 시어에 의해 분산되어 보다 입경이 작은 입자가 되었기 때문이라고 추측하고 있다. 한편, 상기 분산 방법 B에 의해 분산한 후에 검출되는 5 μm 를 초과하는 입경의 독립 입자는, 강한 시어에 의해 입경이 변화하는 일은 없으나, 본 발명의 실리카 분말에 있어서는, 그 양을 특정량 미만으로 저감하고 있기 때문에 협괵 침투성에는 영향을 주지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하에 본 발명의 실리카 분말에 대해 실시형태에 기초하여 상세히 설명한다.

[0019] [실리카 분말]

[0020] 본 발명의 실리카 분말은, 구형 실리카 입자를 포함하고, 상기 실리카 분말의 하기 분산 방법 A에 의해 분산한 분산액의 레이저 회절 산란법에 의한 체적 기준 누적 50% 직경 D50이 0.05~2.00 μm , 체적 기준 누적 100% 직경 D100이 5 μm 이하이다.

[0021] [분산 방법 A] 실리카 분말의 5 질량% 에탄올 현탁액을, 주파수 20 kHz의 초음파 호모게나이저로 5분간 분산하는 방법.

[0022] 분산 방법 A는 저주파수의 초음파 호모게나이저로 강한 시어를 부여하기 때문에, 상기 분산 방법 A로 분산하여 얻어지는 레이저 회절 산란법에 의한 측정 결과는, 수지에 충전할 때의 혼련 공정의 실리카 분말의 상태를 나타낸다. 이 분산 방법 A에 의한 실리카 분말의 분산액의 D100을 측정함으로써, 입도 분포에 큰 입자가 검출되지 않고, 입자는 큰 시어를 부여하면 분산할 수 있는 것을 나타낼 수 있다. 단, 레이저 회절 산란법에 의한 검출 레벨이 퍼센트 정도이고, 검출 감도가 낮기 때문에, 실리카 분말 중에서의 미량의 D100을 초과하는 입자의 검출·정량은 할 수 없다.

[0023] 여기서, 체적 기준 누적 50% 직경 D50은 0.05~2.00 μm 이다. 0.05 μm 미만이면, 수지 조성물에서의 증점 효과를 야기하여, 이것을 충전한 수지 조성물의 점도가 높아지기 때문에, 충분한 충전량을 얻을 수 없는 경향이 있고, 2.00 μm 를 초과하면, 이것을 충전한 수지 조성물을 간극 침투시킬 때에, 갭 좁음과 입경의 차가 작기 때문에 침투를 저해하여, 보이드가 발생하는 경향이 있다. 0.05~2.00 μm 이면, 수지에 실리카 분말을 많이 충전해도 수지

조성물의 점도를 낮게 유지할 수 있다.

- [0024] 또한, 실리카 분말의 분산 방법 A에 의해 분산한 분산액의 레이저 회절 산란법에 의한 체적 기준 누적 100% 직경 D100은 5 μm 이하이다. 3 μm 미만인 것이 바람직하다.
- [0025] 여기서, 체적 기준 누적 100% 직경 D100이 5 μm 를 초과하면, 존재하는 입자가 간극 침투를 저해하여, 보이드를 발생시켜 성형 불량률의 원인이 된다. D100이 5 μm 이하이고, 후술하는 수법으로 5 μm 를 초과하는 독립 입자량이 100 ppm 미만이면, 수지에 실리카 분말을 많이 첨가해도 수지 조성을 간극 침투시킬 때에, 양호한 협궤 침투성을 발현할 수 있다. 체적 기준 누적 100% 직경 D100은 3 μm 이하인 것이 바람직하다.
- [0026] 또한, 본 발명의 실리카 분말은 하기 분산 방법 B에 의해 분산한 분산액의 동적 화상 해석법에 의해 검출되는 5 μm 를 초과하는 입자량이 100 ppm 이상이고 또한 5 μm 를 초과하는 독립 입자량이 100 ppm 미만이다.
- [0027] [분산 방법 B] 실리카 분말의 0.1 질량% 수현탁액을, 주파수 40 kHz의 초음파 세정기로 30분간 분산하는 방법.
- [0028] 상기한 바와 같이, 강한 시어를 부여하는 분산 방법 A에 의해 분산한 분산액의 입도 분포 측정에 레이저 회절 산란법을 이용한 것에 더하여, 분산 방법 B에 의해 분산한 분산액에 대해 동적 화상 해석법에 의해 5 μm 를 초과하는 입자량 및 5 μm 를 초과하는 독립 입자량을 측정하였다. 분산 방법 B는 고주파수의 초음파 세정기로 약한 시어를 부여하기 때문에, 동적 화상 해석법에 의해 검출되는 5 μm 를 초과하는 입자에는, 강한 시어로 분산되어 보다 작은 입경의 입자가 되는 응집 입자와 강한 시어에서도 분산되지 않는 독립 입자가 포함되어 있다. 5 μm 를 초과하는 독립 입자는 강한 시어에서도 분산되지 않는 입자이다. 또한, 상기 응집 입자와 독립 입자를 식별하여 검출하기 위해서, 형상을 나타내는 파라미터를 이용하여 화상을 필터링한다. 동적 화상 해석에 의해 산출되는 「원형도」에 있어서, 원형도 0.90 이상의 입자는 원형도가 높고, 독립된 구형 입자라고 판단하고, 한편, 원형도 0.90 미만의 입자는 부정형이라고 판단하고, 일차 입자가 응집하여 생겼을 가능성이 높은 응집 입자로 식별한다.
- [0029] 실리카 분말의 동적 화상 해석법에 의해 검출되는 5 μm 를 초과하는 입자량은, 100 ppm 이상이다. 상기한 바와 같이, 여기서 검출되는 입자는, 일차 입자가 응집한 응집 입자와, 독립 입자의 양방을 포함한다. 이 입자량이 100 ppm 이상이면, 실리카 분말의 유동성을 높여, 수지에 실리카 분말을 첨가할 때의 핸들링성을 높일 수 있다.
- [0030] 한편, 5 μm 를 초과하는 독립 입자량은, 100 ppm 미만이다. 50 ppm 미만이 바람직하고, 10 ppm 미만이 보다 바람직하다. 5 μm 를 초과하는 독립 입자량이 100 ppm 이상이면, 존재하는 독립 입자가 간극에 침투하지 않아, 보이드를 발생시켜 성형 불량률의 원인이 될 우려가 있다. 100 ppm 미만이면, 수지에 구형 실리카 입자를 많이 첨가해도 수지 조성을 간극 침투시킬 때에, 양호한 협궤 침투성을 발현할 수 있다.
- [0031] 즉, 분산 방법 B에 의해 분산한 분산액의 동적 화상 해석법에 의해 검출되는 5 μm 를 초과하는 입자량이 100 ppm 이상이고 또한 5 μm 를 초과하는 독립 입자량이 100 ppm 미만이면, 시어를 가하기 전의 본 발명의 실리카 분말은, 5 μm 를 초과하는 응집 입자와 5 μm 를 초과하는 독립 입자가 100 ppm 이상 존재하기 때문에, 유동성이 높아, 수지에 실리카 분말을 첨가할 때의 핸들링성이 양호하고, 강한 시어를 가하여 수지에 분산한 후의 실리카 분말은 5 μm 를 초과하는 응집 입자가 강한 시어에 의해 분산되고, 5 μm 를 초과하는 독립 입자가 100 ppm 미만의 상태가 되어, 수지에 구형 실리카 입자를 많이 첨가해도 수지 조성을 간극 침투시킬 때에, 양호한 협궤 침투성을 발현한다. 또한, 분산 방법 B에 의해 분산한 분산액의 동적 화상 해석법에 의해 검출되는 3 μm 를 초과하는 입자량이 100 ppm 이상이고 또한 3 μm 를 초과하는 독립 입자량이 100 ppm 미만이면, 시어를 가하기 전의 본 발명의 실리카 분말은, 3 μm 를 초과하는 응집 입자와 3 μm 를 초과하는 독립 입자가 100 ppm 이상 존재하기 때문에, 유동성이 높아, 수지에 실리카 분말을 첨가할 때의 핸들링성이 양호하고, 강한 시어를 가하여 수지에 분산한 후의 실리카 분말은 3 μm 를 초과하는 응집 입자가 강한 시어에 의해 분산되고, 3 μm 를 초과하는 독립 입자가 100 ppm 미만의 상태가 되어, 수지에 구형 실리카 입자를 많이 첨가해도 수지 조성을 간극 침투시킬 때에, 간극 침투에 요하는 시간을 단시간화할 수 있고, 양호한 협궤 침투성을 발현한다.
- [0032] 또한, 실리카 분말의 동적 화상 해석법에 의해 검출되는 5 μm 이하의 입자의 원형도는 0.90 이상인 것이 바람직하다. 원형도가 0.90 이상이면, 구형 입자의 비율이 많아져, 유동성이 높아지기 때문에, 양호한 협궤 침투성을 발현할 수 있다.
- [0033] 실리카 분말의 동적 화상 해석법에 의해 검출되는 5 μm 이하의 입자의 에스펙트비는 0.92 이상인 것이 바람직하다. 에스펙트비가 0.92 이상이면, 구형 입자의 비율이 많아져, 유동성이 높아지기 때문에, 양호한 협궤 침투성을 발현할 수 있다.

- [0034] 본 발명에 있어서 구형 실리카 입자는, 실란 커플링제에 의해 표면 처리되어 있어도 좋다. 실란 커플링제의 성분량은, 2.0~22.0개/nm²인 것이 바람직하고, 4.0~18.0개/nm²가 보다 바람직하다. 실란 커플링제의 성분량이 2.0~22.0개/nm²이면, 실리카 입자 표면의 반응성 수산기를 수지로부터 충분히 차단할 수 있다. 2.0개/nm² 이상이면, 실리카 입자 표면의 반응성 수산기가 유기 수지로부터 차단되어 친화성이 향상되는 경향이 있고, 또한, 22.0개/nm² 이하이면 잉여의 실란 커플링제가 적어, 실리카 입자의 분산성이 향상되는 경향이 있다.
- [0035] 실리카 분말의 입도 분포는, 레이저 회절 산란법에 의해 얻어지는 체적 기준 입도 분포의 누적 50 체적% 직경 D50, 최대 입자 직경을 D100으로 했을 때, 그 비(D100/D50)로 나타낼 수 있다. (D100/D50)은 1 이상 또한 5 이하인 것이 바람직하다. (D100/D50)이 1 이상 또한 5 이하이면, 구형 실리카 입자가 수지 중에서 최밀 충전에 가까운 형태로 충전되는 경향이 있고, 구형 실리카 입자를 많이 충전해도 입자 간극에 포함되지 않는 수지가 증대하여 수지 조성물의 점도를 낮게 유지할 수 있다.
- [0036] 또한, 실리카 분말의 조대 입자의 양은, 다음 식 (1)에 의해 산출되는 V90으로 나타낼 수 있다.
- [0037] $V90 = \{(D90 - D50) / D50\} \times 100$ (1)
- [0038] D50: 레이저 회절 산란법에 의해 얻어지는 체적 기준 입도 분포의 누적 50 체적% 직경
- [0039] D90: 레이저 회절 산란법에 의해 얻어지는 체적 기준 입도 분포의 누적 90 체적% 직경
- [0040] V90은 10 이상 또한 100 미만인 것이 바람직하고, 10~95가 보다 바람직하며, 20~90이 더욱 바람직하다. V90이 10 이상 또한 100 미만이면, 수지 조성물을 갭에 침투시켰을 때에 양호한 간극 침투성을 얻을 수 있다.
- [0041] [용도]
- [0042] 본 발명의 실리카 분말의 용도는 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 반도체 밀봉재 혹은 반도체 실장 접착제의 충전재, 다이 어태치 필름 혹은 다이 어태치 페이스트의 충전재, 또는 반도체 패키지 기관의 절연막 등의 수지 조성물의 충전재로서 사용할 수 있다. 특히, 본 발명에서 얻어지는 구형 실리카 입자는, 고밀도 실장용 수지 조성물의 충전재로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0043] 또한 본 발명의 실리카 분말은, CMP(Chemical Mechanical Polishing) 연마제의 지립, 연삭 등에 이용되는 지식용의 지립, 토너 외첨제, 액정 시일재의 첨가제, 치과 충전재 또는 잉크젯 코트제 등으로서 사용하는 것도 가능하다.
- [0044] [실리카 분말의 제조 방법]
- [0045] 다음으로, 본 발명의 실리카 분말의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0046] 실리카계 구형 입자를 분급하여, 구형 실리카 입자를 포함하는 실리카 분말을 얻는다. 이하, 상세히 설명한다.
- [0047] <실리카계 구형 입자>
- [0048] 본 발명에서 사용하는 실리카계 구형 입자는, 레이저 회절 산란법에 의한 평균 입자 직경 0.05~2.00 μm인 실리카계 구형 입자가 바람직하다.
- [0049] 또한, 실리카계 구형 입자로서, 졸-겔법에 의해 얻어진 습식 실리카계 구형 입자 분산액을 이용해도 좋다. 여기서, 졸-겔법은, 규소알콕시드를, 촉매를 함유하는 물과 유기 용매를 포함하는 반응 매체 중에 있어서 가수분해, 중축합시켜 실리카 졸을 생성시키고, 이것을 겔화시킨 후, 습식 실리카계 구형 입자 분산액을 얻는다.
- [0050] 또한, 실리카계 구형 입자로서, 화염법에 의해 얻어진 건식 실리카계 구형 입자를 이용해도 좋다. 여기서, 화염법은, 규소 화합물을 연소시킴으로써 생성되고, 화염 중 및 화염 근방에 있어서 성장, 응집시킴으로써 상기 건식 실리카계 구형 입자를 얻을 수 있다. 예컨대, 국제 공개 제2020/175160호 공보에서는, 규소 화합물을 연소시키는 실리카의 제조 방법에 있어서, 3중관 이상의 동심원 다중관 구조를 갖는 버너를, 그 주위에 냉각용의 재킷 부를 설치한 반응기에 설치하고, 화염의 연소 조건과 냉각 조건을 조정함으로써 원심 침강법에 의해 얻어지는 질량 기준 입도 분포의 누적 50% 질량 직경이 300 nm 이상, 또한 500 nm 이하인 실리카 분말을 얻을 수 있는 것이 나타나 있다.
- [0051] <분급 처리>
- [0052] 실리카계 구형 입자를 분급 처리함으로써, 독립 입자를 저감한 구형 실리카 입자를 얻을 수 있다. 예컨대, 상기

습식 실리카계 구형 입자 분산액을 습식으로 여과하여, 함유되는 독립 입자를 제거한다. 즉, 습식 실리카계 구형 입자 분산액을 상기 여과함으로써, 여과재 상에, 반응 잔사 등과 함께, 독립 입자, 또한 유착 입자나 응집 덩어리가 발생하고 있으면, 이것도 분리된다. 여기서, 여과재로서는, 습식 여과용 필터에 있어서, 눈 크기가 5 μm 이하인 것을, 종류를 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있고, 적합하게는 눈 크기가 3 μm 이하인 것을 사용할 수도 있다. 지나치게 눈 크기가 작아지면, 여과성이 저하될 뿐만 아니라, 여과되는 실리카 입자의 평균 입경도 상기 범위로부터 변동이 커지기 때문에, 목적으로 하는 분말의 평균 입자 직경에 따라서도 달라지지만 눈 크기의 하한은 통상 1 μm 이다. 필터의 재질은 특별히 제한되지 않으나, 수지계(폴리프로필렌, PTFE 등)나 금속제를 들 수 있다. 금속 불순물의 혼입을 방지하는 관점에서, 수지계의 필터를 이용하는 것이 바람직하다.

[0053] 또한, 건식 실리카계 구형 입자는, 제법상 분말이기 때문에, 용제에 분산하여 습식으로 여과해도 좋다. 이때의 용제는, 특별히 제한되지 않으나, 상기 건식 실리카계 입자가 용이하게 분산되는 용제를 선택하는 것이 바람직하다.

[0054] 또한, 예컨대, 액체 사이클론이나 풍력 분급 등의 관성력을 이용한 분급 처리를 이용해도 좋다. 이때의 매체는 특별히 제한되지 않으나, 습식 실리카계 구형 입자이면 액체, 건식 실리카계 구형 입자이면 공기를 이용하는 것이, 매체에의 분산성의 양호함에서 바람직하다.

[0055] <분리 처리>

[0056] 본 실시형태에 있어서, 분급에 의해 얻어진 구형 실리카 입자는, 필요에 따라 고액 분리하여 케이크로서 회수해도 좋다. 또한, 응석제를 첨가하여 약한 응집체를 형성시킨 후에 고액 분리해도 좋다. 응석제를 첨가함으로써 고액을 분리시켜 용이하게 회수할 수 있다. 여과 방법은 특별히 제한은 되지 않고, 예컨대 감압 여과, 가압 여과, 원심 여과 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다.

[0057] 또한, 첨가하는 응석제는 특별히 한정되지 않으나, 얻어지는 구형 실리카 입자에의 혼입의 우려의 관점에서, 이산화탄소, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄 및 카르바미드 등의 금속 원소 성분을 포함하지 않는 화합물을 포함하는 응석제가 적합하다.

[0058] <건조 처리>

[0059] 본 실시형태에 있어서, 분리 처리에 의해 얻어진 구형 실리카 입자를 포함하는 케이크는, 필요에 따라 건조시켜 구형 실리카 입자를 포함하는 실리카 분말을 얻을 수 있다.

[0060] 건조 방법은 특별히 제한은 되지 않고, 송풍 건조나 감압 건조 등의 공지된 방법을 채용하는 것이 가능하다. 그러나, 대기압하에서 건조시키는 것보다 감압하에서 건조시키는 것이, 보다 해쇄되기 쉬워지는 경향이 있기 때문에, 감압 건조를 채용하는 것이 바람직하다.

[0061] 또한, 건조 온도는 35~200℃로 하는 것이 바람직하고, 50~200℃로 하는 것이 보다 바람직하며, 특히 80~200℃로 하는 것이 바람직하고, 120~200℃로 하는 것이 특히 바람직하다. 건조 온도가 35~200℃이면, 해쇄되기 쉬운 실리카 분말로 하는 것의 관점에서는 유리하다.

[0062] <소성 처리>

[0063] 본 실시형태에 있어서, 건조 처리에 의해 얻어진 구형 실리카 입자를 포함하는 실리카 분말은, 필요에 따라 소성할 수 있다.

[0064] 건조 후의 구형 실리카 입자를 포함하는 실리카 분말은, 입자 중에 흡수된 분산매가 완전히 제거되어 있지 않고, 실라놀기가 잔존하며, 특히 습식 실리카계 구형 입자를 사용한 구형 실리카 입자에는 세공(細孔)이 존재하고 있다. 상기 입자 중의 분산매를 고도로 제거하고, 실라놀기를 부수어 중실(中實; solid)의 실리카를 얻기 위해서, 용도에 따라, 또한 소성 처리를 행하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 소성 공정에 있어서 처리된 실리카 입자는, 입자 표면의 실라놀기량이 저감될 뿐만 아니라, 입자 중에 잔존하는 분산매가 제거되어 있는 점에서도 바람직하다. 입자 중에 잔존하는 용매는, 수지의 충전제로서 이용한 경우, 가열을 실시하면 기포 등을 발생하여 수율 저하의 원인이 된다. 특히, 충전율이 높은 반도체 밀봉재 용도나 액정 시일제 용도에 있어서 현저해진다. 따라서, 특히 반도체 밀봉재 용도나 액정 시일제 용도에 이용하는 실리카 입자의 제조에 있어서, 상기 공정을 설치하는 것이 바람직하다.

[0065] 상기 소성 처리 시의 소성 온도는, 지나치게 낮으면 분산매 성분의 제거가 곤란하고, 지나치게 높으면 실리카 입자의 용착이 발생하기 때문에, 300~1300℃, 나아가서는 600~1200℃에서 행하는 것이 바람직하다. 소성 시간

은, 잔존하는 분산매가 제거되면 특별히 제한되지 않으나, 너무 지나치게 길면 생산성이 떨어지기 때문에, 목적으로 하는 소성 온도까지 승온한 후, 0.5~48시간, 보다 바람직하게는, 2~24시간의 범위에서 유지하여 소성을 행하면 충분하다. 소성 시의 분위기도 특별히 제한은 되지 않고, 아르곤이나 질소 등의 불활성 가스하, 또는 대기 분위기하에서 행할 수 있다.

[0066] 본 발명의 실리카 분말은, 필요에 따라, 응집 덩어리를 더욱 저감시키기 위해서, 공지된 해쇄 수단에 의해 해쇄 처리를 행하여 사용하는 것도 가능하다. 해쇄 방법은 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 볼 밀이나 제트 밀 등의 공지된 방법을 채용하는 것이 가능하다.

[0067] [실란 커플링제에 의한 표면 처리]

[0068] 구형 실리카 입자는, 실란 커플링제에 의해 표면 처리되어도 좋다. 이하, 상세히 설명한다.

[0069] <실란 커플링제>

[0070] 실란 커플링제로서는, 하기 식 (2)로 나타나는 것을 들 수 있다.

[0071] $R_n-Si-X_{(4-n)}(2)$

[0072] 단, 상기 식 (2) 중, R은 탄소수 1~18의 유기기이고, X는 가수분해성의 기이며, n은 1 내지 3의 정수이다.

[0073] 또한, 상기 X로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기 등의 탄소수 1~3의 알콕시기 및/또는 염소 원자 등의 할로젠 원자를 들 수 있고, 그중에서도 메톡시기 및/또는 에톡시기가 바람직하다. 또한 n이 1 또는 2인 경우, 복수의 X는, 각각 동일해도 상이해도 좋으나, 동일한 것이 바람직하다. 또한, n은 1 내지 3의 정수이지만, 1 또는 2인 것이 바람직하고, 1인 것이 특히 바람직하다.

[0074] 상기 식 (2)로서 들 수 있는 실란 커플링제로서는, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴로일옥시트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N,N-디메틸-3-아미노프로필트리메톡시실란, N,N-디에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란, 4-스티릴트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0075] <표면 처리제(그 외의 첨가물)>

[0076] 또한, 실란 커플링제 이외에, 실리콘 오일, 실록산류 및/또는 실라잔류에서 선택되는 적어도 1종의 표면 처리제를 첨가해도 좋다. 표면 처리제는 실란 커플링제와 동시에 첨가해도 좋고, 표면 처리제를 첨가한 후에 실란 커플링제를 첨가해도 좋다. 나아가서는, 실란 커플링제를 첨가한 후에, 표면 처리제를 첨가해도 좋다. 이에 의해, 여러 가지 표면성을 가진 구형 실리카 입자가 얻어진다. 예컨대, 트리메틸실틸기와 에톡시기로 구성된 구형 실리카 입자를 용이하게 얻을 수 있다.

[0077] 표면 처리제의 사용량은, 실리콘 오일이면, 구형 실리카 입자 1 중량부에 대해, 0.05~80 질량부로 하는 것이 바람직하고, 0.1~60 질량부로 하는 것이 보다 바람직하며, 1~20 질량부로 하는 것이 가장 바람직하다. 마찬가지로 실록산류이면, 구형 실리카 입자 1 중량부에 대해, 0.001~40 질량부로 하는 것이 바람직하고, 0.003~30 질량부로 하는 것이 보다 바람직하며, 0.005~20 질량부로 하는 것이 가장 바람직하다. 마찬가지로 실라잔류이면, 실리카 분말 1 중량부에 대해, 0.001~40 질량부로 하는 것이 바람직하고, 0.003~30 질량부로 하는 것이 보다 바람직하며, 0.005~20 질량부로 하는 것이 가장 바람직하다.

[0078] <혼합>

[0079] 구형 실리카 입자와 실란 커플링제는, 종래 공지된 방법으로 혼합한다. 예컨대, 혼합 용기 중에 구형 실리카 입자를 넣고, 상기 구형 실리카 입자를 용동이나 교반 등에 의해 유동화시킨 상태에서 소정량의 실란 커플링제를 적하나 분무 등에 의해 첨가한다. 예컨대, 용기 내에 실리카 분말을 첨가하여, 교반 날개의 회전에 의한 교반을 개시한다. 거기에, 실란 커플링제를 펠리스탈틱 펌프를 이용하여 첨가한다. 첨가 속도는 첨가량에 따라 적절히 변경할 수 있다.

[0080] 실란 커플링제를 첨가한 후, 10분간 이상 교반을 계속하는 것이 바람직하다. 교반을 계속함으로써, 실란 커플링제를 구형 실리카 입자 표면에 균일하게 부착시킬 수 있다.

- [0081] 혼합 용기로서 예컨대, 교반 날개나 혼합 날개 등이 설치된 헨셀형 혼합 장치나 레디게 믹서 등, 에어에 의해 기류 혼합하는 에어 블렌더 등, 용기 본체의 회전이나 요동에 의해 혼합되는 V 블렌더, 더블 콘형 혼합 장치, 및 로킹 믹서 등을 들 수 있다.
- [0082] <가열 처리>
- [0083] 가열 처리를 행함으로써, 첨가한 실란 커플링제 중, 일부의 커플링제가 실리카 입자 표면과 반응(즉, 화학 결합)하고, 또한, 나머지 실란 커플링제는 화학 결합시키지 않고 실리카 입자 표면에 잔존(즉, 물리 흡착)시킨다. 가열 처리를 행하는 온도는, 낮으면 반응의 진행이 느려지기 때문에 생산 효율이 저하되고, 높으면 실란 커플링제나 표면 처리제의 분해나 급속한 중합 반응에 의한 응집의 생성을 촉진해 버린다. 따라서, 사용하는 실란 커플링제 등에 따라서도 달라지지만, 일반적으로, 25~300℃, 바람직하게는 40~250℃에서 행하는 것이 좋다.
- [0084] 가열 처리 시간은 사용하는 실란 커플링제 등의 반응성에 따라 적절히 결정하면 된다. 통상 1시간 이상 500시간 이내에서 충분한 반응률을 얻는 것이 가능하다.
- [0085] 또한, 혼합에서 이용한 혼합 용기 내에서 가열 처리가 가능한 경우에는, 혼합 분말을 그대로 장치 내에서 가열 처리에 제공해도 좋다.
- [0086] <건조 처리>
- [0087] 건조 온도는 특별히 한정되지 않으나, 온도가 높으면 화학 결합하지 않고 존재하는 실란 커플링제 성분(물리 흡착)이 휘산하여, 구형 실리카 입자로부터 제거되기 때문에 바람직하지 않고, 온도가 낮으면 부생성물을 충분히 제거할 수 없다. 따라서, 건조 온도는 25~200℃로 하는 것이 바람직하고, 25~180℃로 하는 것이 보다 바람직하며, 25~150℃로 하는 것이 더욱 바람직하다. 25℃ 이상에서 건조시킴으로써, 실란 커플링제가 실리카 입자 표면과 반응했을 때에 생성되는 부생성물을 충분히 제거할 수 있다.
- [0088] 건조에 이용하는 장치는 특별히 제한은 되지 않고, 종래 공지된 건조 장치를 사용할 수 있다. 또한, 가열 처리에서 이용한 반응 용기 내에서 건조가 가능한 경우에는, 처리 분말을 그대로 장치 내에서 건조 처리에 제공해도 좋다.
- [0089] 건조 시의 장치 내의 압력은, 대기압 이상의 압력인 것이 바람직하다. 상세하게는, 1000 hPa 이상인 것이 바람직하다. 대기압 이상의 압력에서 건조시킴으로써, 미반응의 실란 커플링제를 충분히 제거할 수 있다. 1000 hPa 이상이면, 물리 흡착한 실란 커플링제 성분을 휘산시키지 않고, 부생성물을 충분히 제거할 수 있다.
- [0090] 건조 시간은, 특별히 제한은 되지 않고, 건조 시의 조건, 예컨대 건조 온도나 압력 등에 따라 적절히 선택하면 되지만, 일반적으로 1~48시간 정도로 함으로써, 부생성물을 제거한 표면 처리 실리카 분말을 얻을 수 있다.
- [0091] [분산체]
- [0092] 본 발명의 실리카 분말은, 이것을 용매 중에 분산시켜 분산체로 할 수 있다. 실리카 분말을 분산시키기 위해서 사용되는 용매는, 실리카 분말이 분산되기 쉬운 용매이면 특별히 제한은 없다.
- [0093] 이러한 용매로서는, 예컨대, 물 및 알코올류, 에테르류 및 케톤류 등의 유기 용매를 이용할 수 있다. 상기 알코올류로서는, 예컨대, 메탄올, 에탄올 및 2-프로필알코올 등을 들 수 있다. 용매로서, 물과, 상기 유기 용매 중 어느 하나 이상의 혼합 용매를 사용해도 좋다. 또한, 실리카 분말의 안정성 및 분산성을 향상시키기 위해서, 계면 활성제 등의 분산제, 증점제, 습윤제, 소포제 또는 산성 혹은 알칼리성의 pH 조제제 등의 각종 첨가제를 첨가해도 좋다. 또한 분산체의 pH는 제한되지 않는다.
- [0094] 분산체의 용도로서, 반도체 밀봉재나 반도체 실장 접착제에의 충전물을 들 수 있다. 분산체 즉, 미리 용매 중에 분산된 실리카 분말이면, 수지에 용이하게 분산된다. 예컨대, 수지와 분산체를 혼합한 후, 용매를 제거함으로써, 필러가 양분산(良分散)된 언더필제를 용이하게 조제할 수 있다.
- [0095] [수지 조성물]
- [0096] 본 발명의 수지 조성물을 제조하기 위해서 실리카 분말을 배합하는 수지의 종류는, 특별히 한정되지 않는다. 수지의 종류는 원하는 용도에 따라 적절히 선택하면 되고, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 올레핀계 수지, 폴리이미드 수지 및/또는 폴리에스테르계 수지 등을 들 수 있다.
- [0097] 수지 조성물을 제조하는 방법은, 공지된 방법을 적절히 채용하면 되고, 실리카 분말과 각종 수지 및 필요에 따라 배합되는 그 외 성분을 혼합하면 된다.

- [0098] 본 발명의 분산체를 수지에 혼합하는 경우에는, 건조한 상태의 실리카 분말을 수지에 혼합하는 경우보다, 수지 중에서의 실리카 분말의 분산 상태가 양호한 수지 조성물을 얻을 수 있다. 실리카 분말의 분산 상태가 양호하다고 하는 것은, 수지 조성물 중에 응집 입자가 적어지는 것을 의미한다. 그 때문에, 본 발명의 실리카 분말을 충전재로서 포함하는 수지 조성물의 점도 특성과 간극 침투성의 양자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0099] 수지 조성물의 용도는, 반도체 밀봉재나 반도체 실장 접착제를 들 수 있다. 실리카 분말을 배합한 수지 조성물은, 선풍창 계수를 억제할 수 있어 상기 용도에 적합하다.
- [0100] [정리]
- [0101] 상기한 설명으로부터 이해되는 바와 같이, 본 발명의 제1 양태에 따른 실리카 분말은, 구형 실리카 입자를 포함하는 실리카 분말로서, 하기 분산 방법 A에 의해 분산한 분산액의 레이저 회절 산란법에 의한 체적 기준 누적 50% 직경 D50이 0.05~2.00 μm , 체적 기준 누적 100% 직경 D100이 5 μm 이하이고, 하기 분산 방법 B에 의해 분산한 분산액의 동적 화상 해석법에 의해 검출되는 5 μm 를 초과하는 입자량이 100 ppm 이상이며 또한 5 μm 를 초과하는 독립 입자량이 100 ppm 미만인 것을 특징으로 한다.
- [0102] [분산 방법 A] 실리카 분말의 5 질량% 에탄올 현탁액을, 주파수 20 kHz의 초음파 호모게나이저로 5분간 분산하는 방법.
- [0103] [분산 방법 B] 실리카 분말의 0.1 질량% 수현탁액을, 주파수 40 kHz의 초음파 세정기로 30분간 분산하는 방법.
- [0104] 이러한 실리카 분말에 의하면, 수지에 첨가할 때에 높은 충전량을 얻으면서, 간극 침투 시에 수지 조성물의 침투를 저해하지 않고, 우수한 충전 특성과 협궤 침투성을 양립할 수 있다.
- [0105] 본 발명의 제2 양태에 따른 실리카 분말은, 전술한 제1 양태에 따른 실리카 분말에 있어서, 구형 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리되고, 상기 실란 커플링제의 성분량이 2.0~22.0개/ nm^2 인 것을 특징으로 한다.
- [0106] 본 발명의 제3 양태에 따른 실리카 분말은, 전술한 제1 양태 또는 제2 양태에 따른 실리카 분말에 있어서, 레이저 회절 산란법에 의해 얻어지는 체적 기준 누적 50% 직경 D50(μm)과 체적 기준 누적 100% 직경 D100(μm)의 비(D100/D50)가 1 이상 또한 5 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0107] 본 발명의 제4 양태에 따른 실리카 분말은, 전술한 제1 양태 또는 제2 양태에 따른 실리카 분말에 있어서, 레이저 회절 산란법에 의해 얻어지는 체적 기준 누적 50% 직경 D50과 누적 90 체적% 직경 D90으로부터 식 (1)로 구해지는 상기 실리카 분말의 조대 입자의 양(V90)이 10 이상 또한 100 미만인 것을 특징으로 한다.
- [0108]
$$V90 = \{(D90 - D50) / D50\} \times 100 \quad (1)$$
- [0109] 본 발명의 제5 양태에 따른 수지 조성물은, 전술한 제1 양태 또는 제2 양태에 따른 실리카 분말이 수지에 분산되어 이루어진다.
- [0110] 본 발명의 제6 양태에 따른 분산체는, 전술한 제1 양태 또는 제2 양태에 따른 실리카 분말이 용매 중에 분산되어 이루어진다.
- [0111] **실시예**
- [0112] 이하, 본 실시형태에서의 실시예를 들어 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 제한되는 것이 아니다.
- [0113] 실리카 분말의 각 물성의 측정·평가 방법은 이하와 같다.
- [0114] (레이저 회절 산란법에 의한 체적 기준 입도 분포)
- [0115] 50 mL의 유리병에 실리카 분말 약 0.5 g을 전자 천칭으로 칭량하고, 에탄올을 10 g 첨가하며, 초음파 호모게나이저(브랜슨 제조 Sonifier 250)를 이용하여, 주파수 20 kHz·5분의 조건으로 분산시킨 후, 구형 실리카 입자의 체적 기준 누적 50% 직경 D50(μm), 체적 기준 누적 100% 직경 D100(μm), 및 체적 기준 누적 90 체적% 직경 D90(μm)을 레이저 회절 산란법 입도 분포 측정 장치(백크만 쿨타사 제조 LS13 320)에 의해 측정하였다. 얻어진 D50과 D90으로부터, 식 (1)로 구해지는 표면 처리 실리카 분말의 조대 입자의 양(V90)을 구하였다.
- [0116]
$$V90 = \{(D90 - D50) / D50\} \times 100 \quad (1)$$
- [0117] (동적 화상 해석법)

- [0118] (동적 화상 해석에 의한 원형도, 애스펙트비, 5 μm 를 초과하는 입자량 및 5 μm 를 초과하는 독립 입자량의 측정 방법)
- [0119] (1) 동적 화상 해석법에는 실리카 분말을 순수 중에 분산시킨 분산액을 이용하였다. 분산액은, 초순수 30 g에, 실리카 분말 0.03 g과 0.1 M 수산화나트륨 용액 0.1 mL를 첨가한 0.1 질량% 현탁액을 조제한 후, 주파수 40 kHz의 초음파 세정기로 30분간 분산하여 조제하였다.
- [0120] (2) (1)에서 얻은 분산액을, 동적 화상 해석 장치[호소카와 마이크론 제조 파세 애널리저(Parshe Analyzer)]로 측정하여, 분산액 0.015 mL 중의 입자상(粒子像)을 얻었다. 얻어진 입자상에 대해, 장치 내부의 연산으로 「원상당 직경 d」, 「원형도」 및 「애스펙트비」를 얻었다.
- [0121] (3) (2)에서 얻어진 입자상으로부터, 5 μm 를 초과하는 입자량 및 5 μm 를 초과하는 독립 입자량을 산출하는 경우, 「원상당 직경 $d > 5 \mu\text{m}$ 」의 입자만을 선별하여, 5 μm 를 초과하는 입자의 수를 계측하였다. 또한, 5 μm 를 초과하는 입자를, 「원형도 ≥ 0.9 」, 「애스펙트비 ≥ 0.92 」로 식별하여, 5 μm 를 초과하는 독립 입자의 수를 계측하였다. 여기서 입자의 원상당 직경 $d[\mu\text{m}]$ 를 이용하여, 이하 (4)의 산출 방법으로부터 5 μm 를 초과하는 입자, 및 5 μm 를 초과하는 독립 입자 각각의 입자량 $W[\text{ppm}]$ 를 산출하였다. 3 μm 를 초과하는 입자량, 및 3 μm 를 초과하는 독립 입자량을 산출하는 경우에는, (2)에서 얻어진 입자상으로부터 「원상당 직경 $d > 3 \mu\text{m}$ 」의 입자만을 선별한 것 외에는 동일하게 하여 산출하였다.
- [0122] (4) 입자 1개당의 질량 $w[\text{g}]$ 를, 동적 화상 해석으로부터 얻어지는 원상당 직경 $d[\mu\text{m}]$ 를 이용하여, 식 (i)로부터 산출하였다. ρ 는 비정질 실리카의 진밀도 $\rho = 2.2[\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$ 의 값을 사용하였다.
- [0123] $w = \rho \times \pi / 6 \times (d \div 10^6)^3 (i)$
- [0124] 이 조작을, 동적 화상 해석으로 검출한 입자 각각에 대해 행하여, 각각의 입자의 중량을 산출하였다. 이들 모든 합을 총 중량 $ws[\text{g}]$ 로 하고, 식 (ii)로부터, 측정에 제공한 구형 실리카 입자량에서의 입자량 $W[\text{ppm}]$ 를 얻었다.
- [0125] $W = ws / (0.015 \times (0.1 / 100)) (ii)$
- [0126] 또한, 이 측정 방법에서의 검출 하한은, 상기 (1)에서 얻은 분산액 중에 기지량 10 ppm의 표준 입자 1(Thermo Fisher Scientific 제조 4206A)을 첨가한 분산액을 0.015 mL 측정함으로써 산출하였다. 표준 입자를 첨가한 분산액의 측정에 의해 얻어진 독립 입자량이, 표준 입자의 검출량을 나타내고, 이 결과로부터 5 μm 를 초과하는 입자량의 검출 하한이 10 ppm이라고 하였다. 또한 동일하게 하여, 표준 입자 2(Thermo Fisher Scientific 제조 4204A)를 첨가한 분산액을 측정하여, 3 μm 를 초과하는 입자량의 검출 하한이 10 ppm이라고 하였다.
- [0127] (실리카 분말의 실란 커플링제 성분량의 측정 방법)
- [0128] 실리카 분말의 탄소량(후술함)과, 실리카 분말의 BET 비표면적(후술함), 및 실란 커플링제의 탄소 원자의 수(단위 없음)를 이용하여, 실란 커플링제 성분량(개/ nm^2)을, 하기 식을 이용하여 구하였다.
- [0129] 실란 커플링제 성분량(개/ nm^2) = 구형 실리카 입자의 탄소량(질량%) / 100 / 12(탄소의 원자량) / {실란 커플링제의 탄소 원자의 수 - N} \times 아보가드로수(개/mol) / 실리카 분말의 BET 비표면적(m^2/g) / 10^{18}
- [0130] (식 중, 실란 커플링제의 탄소 원자의 수는, 사용하는 실란 커플링제의 분자식에서의 탄소 원자의 수이다. 예컨대 신에츠 실리콘 제조 KBM-403이 사용된 경우, 상기 실란 커플링제가 분자식 $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$ 를 갖기 때문에, 실란 커플링제의 탄소 원자의 수는 9이다. N은, 실란 커플링제의 가수분해 기 X의 탄소수 $\times 2$ 이다. 예컨대 X가 메톡시기인 경우, N은 2이고, X가 에톡시기인 경우, N은 4이다. 아보가드로수는, 6.02×10^{23} (개/mol)이다.)
- [0131] (탄소량)
- [0132] 전체 질소 전체 탄소 측정 장치(스미카 분세기 센터 제조 스미그래프 NC-TR22)를 이용하여, 탄소량(질량%)을 측정하였다. 또한, 측정 실리카 시료는 50~100 mg으로 하였다.
- [0133] (BET 비표면적)
- [0134] 비표면적 측정 장치(시바타 리카가쿠 제조 SA-1000)를 이용하여, 질소 흡착 BET 1점법에 의해 BET 비표면적 $S(\text{m}^2/\text{g})$ 를 측정하였다.

- [0135] (실리카 분말의 간극 침투성 평가)
- [0136] 실리카 분말 36 g을 비스페놀 F형 에폭시 수지(닛테츠 케미컬 & 머티리얼 제조 YDF-8170C) 17 g과 아민 경화제(닛톤 가야쿠 제조 KARAHARD A-A) 7 g의 혼합물에 첨가하여, 손으로 반죽하였다. 손으로 반죽한 수지 조성물을 자전 공전식 믹서(THINKY 제조 아와토리 렌타로 AR-500)에 의해 예비 혼련하였다(혼련: 1000 rpm, 8분, 탈포: 2000 rpm, 2분). 예비 혼련 후의 수지 조성물을, 25℃ 항온 수조 내에서 보관 후, 3분 물(아이맥스사 제조 BR-150HCV 물 직경 ϕ 63.5)을 이용하여 혼련하였다. 혼련 조건은, 혼련 온도를 25℃, 물 간 거리를 20 μ m, 혼련 횟수를 8회로 하여 행하였다. 얻어진 수지 조성물을, 진공 펌프(사토 신쿠 제조 TSW-150)를 이용하여 감압하, 30분간 탈포하여 혼련 수지 조성물을 얻었다. 이 혼련 수지 조성물을, 미리 30 μ m의 갭이 되도록 2장의 유리를 겹쳐 110℃로 가열한 간극의 입구에 흘려, 고온 침입성 시험을 행하였다. 외관 육안에 의한 플로우 마크의 유무를 평가하였다. 플로우 마크가 보이지 않는 경우에는 간극 침투성이 양호하고, 플로우 마크가 보이는 경우에는 간극 침투성이 불량이라고 판정하였다. 여기서, 간극 침투성이 양호하면, 실리카 분말은 충전성, 점도 특성이 우수하다고 생각된다.
- [0137] [실시에 1-1]
- [0138] 반응 매체로서 메탄올 4.3 질량부, 이소프로판올 1.7 질량부 및 암모니아수(25 질량%) 1.4 질량부를 준비하고, 반응 온도를 40℃로 설정하여, 교반하였다. 그 후, 원료로서 테트라에톡시실란 0.2 질량부와 메탄올 0.4 질량부, 이소프로판올 0.1 질량부의 혼합물을 반응 매체에 투입하여, 실리카의 종입자(種粒子)를 제작하였다. 다음으로 테트라메톡시실란 100 질량부와 메탄올 28.5 질량부의 원료를 반응 매체 중에 공급하고, 동시에 42.8 질량부의 암모니아수(25 질량%)를 공급하여, 줄겔 실리카 입자를 성장, 합성시켰다. 공급 종료 후 1시간 교반을 계속하여, 평균 입자 직경 1.0 μ m의 실리카계 구형 입자 분산액을 얻었다. 실리카계 구형 입자 분산액을, 눈 크기 3 μ m의 폴리프로필렌제 여과 필터를 이용하여 습식 여과를 행하여 독립 입자를 제거하였다. 그 후, 드라이아이스 0.9 질량부를 투입 후, 20시간 방치하였다. 20시간 경과한 단계에서 줄겔 실리카 입자는 침강하고 있고, 정량 여과지(유지 입경 6 μ m)를 사용하여, 고액 분리 후, 케이크를 얻었다. 또한, 100℃에서 15시간 감압 건조를 행하였다. 계속해서, 공기 분위기하, 800℃에서 10시간 소성을 행하였다. 또한, 제트 밀을 이용하여, 해쇄 처리를 실시하여, 실리카 분말 1을 얻었다. 표 1에 실리카 분말의 성장과 조제 조건을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0139] [실시에 1-2]
- [0140] 습식 여과할 때의 폴리프로필렌제 여과 필터를, 눈 크기 3 μ m에서 눈 크기를 5 μ m로 변경한 것 이외에는 실시예 1-1과 동일하게 실리카 분말 2를 조제하여, 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성장과 조제 조건을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0141] [실시에 1-3]
- [0142] 실시예 1-1에 있어서 반응 매체를 메탄올 21.4 질량부, 이소프로판올 8.6 질량부, 암모니아수(25 질량%) 7.1 질량부로 변경하였다. 그 후, 실리카의 종입자를 제작할 때의 원료를, 테트라에톡시실란 0.9 질량부, 메탄올 2.0 질량부, 이소프로판올 0.6 질량부로 변경하여, 실리카의 종입자를 제작하였다. 이후에는 실시예 1-1과 동일하게 실리카 분말 3을 조제하여, 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성장과 조제 조건을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0143] [실시에 1-4]
- [0144] 실시예 1-1에 있어서 반응 매체를 메탄올 83.3부, 이소프로판올 33.3 질량부, 암모니아수(25 질량%) 27.8 질량부로 변경하였다. 그 후, 실리카의 종입자를 제작할 때의 원료를, 테트라에톡시실란 3.3 질량부, 메탄올 7.8 질량부, 이소프로판올 2.2 질량부로 변경하여, 실리카의 종입자를 제작하였다. 다음으로, 실리카의 종입자를 제작 후의 원료를, 테트라메톡시실란 100 질량부, 메탄올 27.8 질량부, 암모니아수(25 질량%) 44.4 질량부로 변경하였다. 이후에는 실시예 1-1과 동일하게 실리카 분말 4를 조제하여, 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성장과 조제 조건을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0145] [실시에 1-5]
- [0146] 실시예 1-1에 있어서 반응 매체를 메탄올 50.0 질량부, 암모니아수(25 질량%) 8.3 질량부로 변경하였다. 그 후, 원료로서 테트라메톡시실란 100 질량부와 메탄올 10.0 질량부, 암모니아수(25 질량%) 46.7 질량부의 혼합물을 반응 매체에 투입하여, 줄겔 실리카 입자를 성장, 합성시켰다. 이후에는 실시예 1-1과 동일하게 실리카 분말 5

를 조제하여, 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성상과 조제 조건을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.

- [0147] [실시에 1-6]
- [0148] 실시예 1-1에 있어서 반응 매체를 메탄올 1.8 질량부, 이소프로판올 0.7 질량부, 암모니아수(25 질량%) 0.6 질량부로 변경하였다. 그 후, 실리카의 중입자를 제작할 때의 원료를, 테트라에톡시실란 0.1 질량부, 메탄올 0.2 질량부, 이소프로판올 0.1 질량부로 변경하여, 실리카의 중입자를 제작하였다. 이후에는 실시예 1-1과 동일하게 실리카 분말 6을 조제하여, 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성상과 조제 조건을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0149] [실시에 1-7]
- [0150] 습식 여과할 때의 폴리프로필렌제 여과 필터를, 눈 크기 3 μm 에서 눈 크기를 5 μm 로 변경한 것 이외에는 실시예 1-6과 동일하게 실리카 분말 7을 조제하여, 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성상과 조제 조건을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0151] [실시에 1-8]
- [0152] 평균 입자 직경 0.38 μm 의 건식 실리카계 구형 입자(가부시키가이샤 도쿠야마 제조 실필(silfil) NSS-40D) 5 질량부를, 순수 100 질량부에 첨가하여, 건식 실리카계 구형 입자 분산액을 조제하였다. 이 건식 실리카계 구형 입자 분산액을, 눈 크기 3 μm 의 폴리프로필렌제 여과 필터를 이용하여 습식 여과를 행하여 독립 입자를 제거하여, 실리카 입자 8을 조제하여, 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성상과 조제 조건을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0153] [실시에 1-9]
- [0154] 평균 입자 직경 0.38 μm 의 건식 실리카계 구형 입자(가부시키가이샤 도쿠야마 제조 실필 NSS-40D) 대신에, 평균 입자 직경 0.24 μm 의 건식 실리카계 구형 입자(가부시키가이샤 도쿠야마 제조 실필 NSS-24D)를 사용한 것 이외에는 실시예 1-8과 동일하게 실리카 분말 9를 조제하여, 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성상과 조제 조건을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0155] [실시에 1-10]
- [0156] 평균 입자 직경 0.38 μm 의 건식 실리카계 구형 입자(가부시키가이샤 도쿠야마 제조 실필 NSS-40D)를 풍력 분급 장치로 분급하여 실리카 분말 10을 조제하여, 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성상과 조제 조건을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0157] [비교예 1-1]
- [0158] 눈 크기 3 μm 의 폴리프로필렌제 여과 필터를 이용한 습식 여과를 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 1-1과 동일하게 실리카 분말 A를 조제하여, 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성상과 조제 조건을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0159] [비교예 1-2]
- [0160] 습식 여과할 때의 폴리프로필렌제 여과 필터를, 눈 크기 3 μm 에서 눈 크기를 7 μm 로 변경한 것 이외에는 실시예 1-1과 동일하게 실리카 분말 B를 조제하여, 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성상과 조제 조건을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0161] [비교예 1-3]
- [0162] 습식 여과할 때의 폴리프로필렌제 여과 필터를, 눈 크기 3 μm 에서 눈 크기를 10 μm 로 변경한 것 이외에는 실시예 1-1과 동일하게 실리카 분말 C를 조제하여, 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성상과 조제 조건을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0163] [비교예 1-4]
- [0164] 시판되는 구형 실리카 분말 D를 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성상을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0165] [비교예 1-5]

[0166] 시판되는 구형 실리카 분말 E를 측정하였다. 표 1에 실리카 분말의 성상을, 표 2에 실리카 분말의 물성을 나타낸다.

표 1

항목	실리카 분말			분급 처리				건조 처리			소성 처리		해쇄 처리
	종류	비표면적	D50	방법	필터 분 크기	온도	시간	감압 유무	온도	시간	-		
단위		m ² /g	μm	-	μm	°C	Hr	-	°C	Hr	-		
실시에 1-1	1	3	1.0	습식 여과	3	100	15	있음	800	10	제트 밀		
실시에 1-2	2	3	1.0	습식 여과	5	100	15	있음	800	10	제트 밀		
실시에 1-3	3	4	0.7	습식 여과	3	100	15	있음	800	10	제트 밀		
실시에 1-4	4	7	0.4	습식 여과	3	100	15	있음	800	10	제트 밀		
실시에 1-5	5	24	0.1	습식 여과	3	100	15	있음	800	10	제트 밀		
실시에 1-6	6	2	1.5	습식 여과	3	100	15	있음	800	10	제트 밀		
실시에 1-7	7	2	1.5	습식 여과	5	100	15	있음	800	10	제트 밀		
실시에 1-8	8	9	0.4	습식 여과	3	-	-	-	-	-	-		
실시에 1-9	9	15	0.2	습식 여과	3	-	-	-	-	-	-		
실시에 1-10	10	9	0.4	풍력 분급	-	-	-	-	-	-	-		
비교예 1-1	A	3	1.0	-	-	100	15	있음	800	10	제트 밀		
비교예 1-2	B	3	1.0	습식 여과	7	100	15	있음	800	10	제트 밀		
비교예 1-3	C	3	1.0	습식 여과	10	100	15	있음	800	10	제트 밀		
비교예 1-4	D	6	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-		
비교예 1-5	E	15	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-		

[0167]

표 2

항목 단위	비표면적 m ² /g	D 5.0 μm	D 10.0 μm	D 10.0/D 5.0	V90 -	5 μm을 초과하는 입자량		3 μm을 초과하는 입자량		3 μm을 초과하는 독립 입자량		간극 침투성 -
						입자량 ppm	독립 입자량 ppm	입자량 ppm	독립 입자량 ppm	입자량 ppm	독립 입자량 ppm	
실시에 1-1	3	1.0	3	3	45	600	N.D.	400	N.D.	N.D.	양호	
실시에 1-2	3	1.0	3	3	45	600	N.D.	400	N.D.	10	양호	
실시에 1-3	4	0.7	1	2	25	800	N.D.	550	N.D.	N.D.	양호	
실시에 1-4	7	0.4	1	2	20	1000	N.D.	700	N.D.	N.D.	양호	
실시에 1-5	24	0.1	0	3	65	1200	N.D.	850	N.D.	N.D.	양호	
실시에 1-6	2	1.5	4	3	20	200	N.D.	100	N.D.	N.D.	양호	
실시에 1-7	2	1.5	4	3	20	200	N.D.	100	N.D.	10	양호	
실시에 1-8	9	0.4	1	2	30	1000	N.D.	700	N.D.	N.D.	양호	
실시에 1-9	15	0.2	0	3	40	1100	N.D.	800	N.D.	N.D.	양호	
실시에 1-10	9	0.4	1	2	30	1000	N.D.	700	N.D.	N.D.	양호	
비교예 1-1	3	1.0	3	3	45	1100	200	1100	200	200	불량	
비교예 1-2	3	1.0	3	3	45	1100	200	1100	200	200	불량	
비교예 1-3	3	1.0	3	3	45	1100	200	1100	200	200	불량	
비교예 1-4	6	0.7	3	5	100	1000	200	700	200	200	불량	
비교예 1-5	15	0.5	3	7	150	1300	300	900	300	300	불량	

[0168]

[0169]

[실시에 2-1]

[0170]

실시에 1-1에서 조제한 실리카 분말 1을 혼합 용기에 투입하여 교반을 개시하였다. 그 후, 100 질량부의 실리카 분말 1에 대해 표면 처리제로서 0.01 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에스 실리콘 가부시키가이샤 제조 SZ-31)과 0.5 질량부의 실란 커플링제(신에스 실리콘 제조 KBM-403)를 페리스탈틱 펌프(ATA 제조 SJ-1211 II-H)를 이용하여 공급하였다. 공급 후에는 그대로 교반을 계속하여, 15분간 혼합하였다. 혼합 후, 교반은 계속한 채로 실온으로부터 40℃까지 20분으로 승온 후, 60분간 40℃에서 유지하였다. 그 후, 100℃까지 60분으로 승온 후, 100℃에서 180분간 유지하고, 반응 공정을 종료하였다. 반응 공정 종료 후, 냉각하고, 30℃를 유지한 채로, 용기 내에 질소를 유통하여 건조를 행하여, 실란 커플링제로 표면 처리된 구형 실리카 분말을 얻었다. 얻어진 표면 처리 실리카 분말의 물성을 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성상 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.

[0171]

[실시에 2-2]

[0172]

실리카 분말 1 대신에 실리카 분말 2를 사용한 것 이외에는 실시에 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성상 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.

- [0173] [실시예 2-3]
- [0174] 100 질량부의 실리카 분말 1에 대해 표면 처리제는 사용하지 않고, 실란 커플링제를 0.5 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-573)로 변경한 것 이외에는 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성상 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0175] [실시예 2-4]
- [0176] 100 질량부의 실리카 분말 3에 대해 0.01 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에츠 실리콘 제조 SZ-31)과 0.7 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-403)를 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성상 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0177] [실시예 2-5]
- [0178] 100 질량부의 실리카 분말 4에 대해 0.02 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에츠 실리콘 제조 SZ-31)과 1.2 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-403)를 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성상 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0179] [실시예 2-6]
- [0180] 100 질량부의 실리카 분말 5에 대해 0.08 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에츠 실리콘 제조 SZ-31)과 4.0 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-403)를 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성상 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0181] [실시예 2-7]
- [0182] 100 질량부의 실리카 분말 6에 대해 0.01 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에츠 실리콘 제조 SZ-31)과 0.3 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-403)를 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성상 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0183] [실시예 2-8]
- [0184] 100 질량부의 실리카 분말 7에 대해 0.01 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에츠 실리콘 제조 SZ-31)과 0.3 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-403)를 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성상 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0185] [실시예 2-9]
- [0186] 100 질량부의 실리카 분말 8에 대해 0.03 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에츠 실리콘 제조 SZ-31)과 1.5 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-403)를 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성상 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0187] [실시예 2-10]
- [0188] 100 질량부의 실리카 분말 9에 대해 0.05 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에츠 실리콘 제조 SZ-31)과 2.5 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-403)를 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성상 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0189] [실시예 2-11]
- [0190] 100 질량부의 실리카 분말 10에 대해 0.03 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에츠 실리콘 제조 SZ-31)과 1.5 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-403)를 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카

분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성장 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.

- [0191] [실시에 2-12]
- [0192] 100 질량부의 실리카 분말 1에 대해 0.01 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에츠 실리콘 제조 SZ-31)과 0.2 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-403)를 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성장 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0193] [실시에 2-13]
- [0194] 100 질량부의 실리카 분말 1에 대해 0.01 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에츠 실리콘 제조 SZ-31)과 1.2 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-403)를 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성장 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0195] [실시에 2-14]
- [0196] 100 질량부의 실리카 분말 1에 대해 0.01 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에츠 실리콘 제조 SZ-31)과 2.4 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-403)를 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성장 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0197] [비교예 2-1]
- [0198] 실리카 분말 1 대신에, 비교예 1-1에서 조제한 실리카 분말 A를 사용한 것 이외에는, 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성장 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0199] [비교예 2-2]
- [0200] 실리카 분말 1 대신에, 비교예 1-2에서 조제한 실리카 분말 B를 사용한 것 이외에는, 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성장 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0201] [비교예 2-3]
- [0202] 실리카 분말 1 대신에, 비교예 1-3에서 조제한 실리카 분말 C를 사용한 것 이외에는, 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성장 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0203] [비교예 2-4]
- [0204] 실리카 분말 1 대신에, 비교예 1-4의 시판되는 구형 실리카 분말 D를 사용하고, 100 질량부의 구형 실리카 분말 D에 대해 0.01 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에츠 실리콘 제조 SZ-31)과 0.9 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-403)를 사용한 것 이외에는, 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성장 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.
- [0205] [비교예 2-5]
- [0206] 실리카 분말 1 대신에, 비교예 1-4의 시판되는 구형 실리카 분말 D를 사용하고, 100 질량부의 구형 실리카 분말 D에 대해 0.01 질량부의 헥사메틸디실라잔(신에츠 실리콘 제조 SZ-31)과 0.9 질량부의 실란 커플링제(신에츠 실리콘 제조 KBM-403)를 사용한 것 이외에는, 실시예 2-1과 동일하게 표면 처리 실리카 분말을 조제하여, 측정하였다. 표 3에 실리카 분말의 성장 및 표면 처리 실리카 분말의 조제 조건을, 표 4에 표면 처리 실리카 분말의 물성을 나타낸다.

표 3

항목	실리카 분말			커플링제		표면 처리제		가열 처리		건조 처리		
	종류	비표면적	D50	종류	사용량	종류	사용량	온도	시간	압력	온도	시간
단위		m ² /g	μm	-	질량부	-	질량부	°C	H r	h P a	°C	H r
실시예 2-1	1	3	1.0	KBM-403	0.5	SZ-31	0.01	100	3	1030	50	12
실시예 2-2	2	3	1.0	KBM-403	0.5	SZ-31	0.01	100	3	1030	50	12
실시예 2-3	1	3	1.0	KBM-573	0.5	-	-	100	3	1030	50	12
실시예 2-4	3	4	0.7	KBM-403	0.7	SZ-31	0.01	100	3	1030	50	12
실시예 2-5	4	7	0.4	KBM-403	1.2	SZ-31	0.02	100	3	1030	50	12
실시예 2-6	5	24	0.1	KBM-403	4.0	SZ-31	0.08	100	3	1030	50	12
실시예 2-7	6	2	1.5	KBM-403	0.3	SZ-31	0.01	100	3	1030	50	12
실시예 2-8	7	2	1.5	KBM-403	0.3	SZ-31	0.01	100	3	1030	50	12
실시예 2-9	8	9	0.4	KBM-403	1.5	SZ-31	0.03	100	3	1030	50	12
실시예 2-10	9	15	0.2	KBM-403	2.5	SZ-31	0.05	100	3	1030	50	12
실시예 2-11	10	9	0.4	KBM-403	1.5	SZ-31	0.03	100	3	1030	50	12
실시예 2-12	1	3	1.0	KBM-403	0.2	SZ-31	0.01	100	3	1030	50	12
실시예 2-13	1	3	1.0	KBM-403	1.2	SZ-31	0.01	100	3	1030	50	12
실시예 2-14	1	3	1.0	KBM-403	2.4	SZ-31	0.01	100	3	1030	50	12
비교예 2-1	A	3	1.0	KBM-403	0.5	SZ-31	0.01	100	3	1030	50	12
비교예 2-2	B	3	1.0	KBM-403	0.5	SZ-31	0.01	100	3	1030	50	12
비교예 2-3	C	3	1.0	KBM-403	0.5	SZ-31	0.01	100	3	1030	50	12
비교예 2-4	D	6	0.7	KBM-403	0.9	SZ-31	0.01	100	3	1030	50	12
비교예 2-5	E	15	0.5	KBM-403	2.5	SZ-31	0.01	100	3	1030	50	12

[0207]

2-1~14의 실리카 분말은, 간극 침투성이 양호하였다.

[0212]

한편, 필터 여과를 행하지 않아, 5 μm 를 초과하는 독립 입자량이 100 ppm 이상이었던 비교예 2-1, 눈 크기 5 μm 이상으로 필터 여과하여, 5 μm 를 초과하는 독립 입자량이 100 ppm 이상이었던 비교예 2-2~3, 시판품을 사용하여 5 μm 를 초과하는 독립 입자량이 100 ppm 이상이었던 비교예 2-4~5의 구형 실리카 분말은 간극 침투성에 불량 발생하였다.