

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4231014号
(P4231014)

(45) 発行日 平成21年2月25日(2009.2.25)

(24) 登録日 平成20年12月12日(2008.12.12)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO 1 B 13/18	(2006.01)	CO 1 B 13/18
CO 1 B 13/34	(2006.01)	CO 1 B 13/34
CO 1 B 33/18	(2006.01)	CO 1 B 33/18 E
CO 1 F 7/02	(2006.01)	CO 1 F 7/02 A

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-61737 (P2005-61737)	(73) 特許権者	000003296
(22) 出願日	平成17年3月7日(2005.3.7)		電気化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-240946 (P2006-240946A)		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(43) 公開日	平成18年9月14日(2006.9.14)		日本橋三井タワー
審査請求日	平成17年12月1日(2005.12.1)	(72) 発明者	八代 尚作
			福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
			式会社 大牟田工場内
		(72) 発明者	園田 英明
			福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
			式会社 大牟田工場内
		(72) 発明者	成瀬 誠吾
			福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
			式会社 大牟田工場内
		審査官	後藤 政博
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 球状無機質酸化物粉末の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機金属化合物と、この有機金属化合物に含まれる金属と同種類の金属粉末を、別々に又は同時に炉内に噴射して供給し、熱処理することを特徴とする球状無機質酸化物粉末の製造方法。

【請求項2】

金属粉末を、水及び/又はアルコール媒体によるスラリーとして供給することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

有機金属化合物が、有機ケイ素化合物及び/又は有機アルミニウム化合物であり、金属粉末が、シリコン粉末及び/又はアルミニウム粉末であることを特徴とする請求項1又は2に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、球状無機質酸化物粉末の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、例えば半導体封止用樹脂組成物等の製造に用いられている球状無機質酸化物微粉末、例えば球状シリカ微粉末、球状アルミナ微粉末を製造する方法として、該無機質酸化

物粉末を構成する金属を含有する有機化合物、すなわち有機ケイ素化合物、有機アルミニウム化合物を液体状又は気体状で火炎中に供給して燃焼させ、気相からの酸化粒成長反応により球状粒子を合成する方法が提案されている（特許文献1）。

【0003】

この製造方法においては、原料となる有機金属化合物を液状で炉内に噴射し、熱処理して球状無機質酸化物粉末を合成するものであるが、有機金属化合物は酸化反応（粒成長反応）性に乏しく、隣接する粒子同士で融合する凝集反応が支配的となるため、高い比表面積は得られるものの、数十個の粒子が連結した鎖状構造を形成しており、思うように球形度を高めることはできなかった。

【0004】

これを解決するため、有機金属化合物を熱処理する際に、有機金属化合物の受容熱量を制御する（特許文献2）、有機金属化合物を気体状で炉内に供給して、断熱火炎温度の高いバーナーで熱処理する（特許文献3）などの提案がなされているが、十分ではなく、球形度の高い、且つ比表面積の大きい球状無機質酸化物粉末を得るには至っていない。

【特許文献1】特開昭61-295209号公報

【特許文献2】特開平5-7326号公報

【特許文献3】特開平2002-60214号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、球形度と比表面積の大きな無機質酸化物粉末を容易に製造することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、有機金属化合物と、この有機金属化合物に含まれる金属と同種類の金属粉末を、別々に又は同時に炉内に噴射して供給し、熱処理することを特徴とする球状無機質酸化物粉末の製造方法である。本発明においては、金属粉末を水及び/又はアルコール媒体によるスラリーとして供給することが好ましい。また、有機金属化合物が、有機ケイ素化合物及び/又は有機アルミニウム化合物であり、金属粉末が、シリコン粉末及び/又はアルミニウム粉末であることが好ましい。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、比表面積が大きく、球形度の高い無機質酸化物粉末を容易に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、有機金属化合物を炉内で熱処理するにあたり、この有機金属化合物に含まれる金属と同種類の金属粉末を共存させることによって、燃焼雰囲気における金属元素の酸化反応を支配的にし、凝集反応による粒子同士の融合を抑制することを技術思想としている。

【0009】

本発明で使用される有機金属化合物には全く制約がなく、それを例示すれば、以下のとおりである。ケイ素を含有する有機金属化合物としては、例えばエチルシリケート、メチルトリメトキシシラン、ジメチルポリシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等である。アルミニウムを含有する有機金属化合物としては、例えばアルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセトネート等である。チタンを含有する有機金属化合物としては、例えばイソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロフォスフェート）チタネート等である。さらには、ジルコニウムを含有する有機金属化合物としては、例えばジルコニウムアセチルアセテート等である。これらの中でも、

10

20

30

40

50

半導体封止用樹脂組成物用の無機質酸化物粉末を製造するためには、デカメチルシクロペンタシロキサン、アルミニウムトリイソプロポキシドが特に好ましい。

【0010】

本発明で使用できる金属粉末は、有機金属化合物と同種金属の金属粉末である。それを例示すれば、例えばシリコン、アルミニウム、チタン、ジルコニウム等である。これらの金属粉末は、表面が酸化被膜を有するものであってもよい。これらのなかでも、半導体封止用樹脂組成物用の無機質酸化物粉末を製造するためには、シリコン粉末、アルミニウム粉末が特に好ましい。金属粉末の平均粒径は、生産性の観点から、200 μm以下、更には100 μm以下、特に10 μm以下であることが好ましい。

【0011】

本発明において、有機金属化合物と金属粉末は、別々に又は同時に炉内に噴射して供給される。同時に供給する実施形態には、有機金属化合物と金属粉末とをあらかじめ混合してから供給することも含まれる。金属粉末は、粉末のまま供給してもよいが、スラリーで供給することによって、その供給量をより正確に制御することが可能となるので炉内の粉末濃度を均一化させることが容易となり、しかも炉内に高分散させて供給することができる。この結果、無機質酸化物粉末のより高い球形化と比表面積化が可能となる。スラリーの調整に用いられる媒体には特に制限はなく、例えば水、アルコール類、ケトン類、炭化水素油類等を使用することができる。なかでも、水及び/又はアルコールが好ましく、そのアルコールとしてはメチルアルコール、エチルアルコールが特に好ましい。スラリーの無機粉末濃度は例えば30～80質量%である。

【0012】

金属粉末のスラリーは、媒体と金属粉末を容器に所定量投入し、攪拌機でスラリー化するバッチ式や、ラインミキサーで連続的にスラリーを調整する連続式などによって調整することができる。スラリー中の金属粉末の分散性を向上させるために、少量の例えばポリカルボン酸、ポリアクリル酸又はそれらの酸の塩を成分とする分散剤、具体的には花王株式会社製商品名「ポイズ532A」、日本油脂株式会社製商品名「AKM-0531」、「HKM-50A」、「AKM-3011-60」などを必要に応じ添加することができる。

【0013】

金属粉末のスラリーの供給手段としては、例えば二流体ノズル等の噴霧器が好ましい。二流体ノズルというのは、その中心部から金属粉末又は金属粉末のスラリーが噴射され、その周囲からキャリアガス、燃料ガス等の気体が噴射する構造のノズルである。二流体ノズルには、気体が炉内で旋回気流を形成する構造のものがあるので、それを用いることが望ましい。

【0014】

金属粉末を粉末のまま炉内に供給するには、例えば二流体ノズル等を用い、例えば空気、酸素、窒素、アルゴン等のキャリアガスに同伴させて噴霧することが好ましい。この場合において、金属粉末の含水率は、供給の安定性、高球形化、高比表面積化の点から、0.05～3質量%であることが好ましい。

【0015】

有機金属化合物の供給手段としては、例えば二流体ノズル等の噴霧器を用い、気体状又は液体状で炉内に噴射する方法を好ましく採用することができる。気体状で供給する場合は蒸発器によって気化させた有機金属化合物をキャリアガスで搬送する方法を取ることができ、液体状で供給する場合は、金属粉末のスラリーを供給する場合と同様の方法で行うことができる。

【0016】

有機金属化合物と金属粉末の供給割合は、有機金属化合物の分解、酸化反応を促進し、比表面積を高く保ちながらも、凝集反応を抑制し、球形度の低下を抑えるという観点から、金属粉末/有機金属化合物の質量比で0.01～1であることが好ましく、特に0.05～0.5が好ましい。

10

20

30

40

50

【0017】

本発明で用いる球状無機質酸化物粉末の製造装置としては、炉と、球状無機質酸化物粉末の捕集装置とを備えてなるものが好ましい。炉は、竪型炉、横型炉のいずれでもよいが、竪型炉が好ましい。有機金属化合物と金属粉末の熱処理の行われる高温場の形成は、例えば誘導加熱、抵抗加熱等による外部加熱方式、火炎形成方式等のいずれでもよいが、生産性の向上の点から、火炎形成方式が好ましい。火炎形成方式とは、炉内に燃料ガスと助燃ガスを供給し火炎を形成する方式のことである。

【0018】

炉は、有機金属化合物と金属粉末を酸化物に変え、粒成長させるための高温ゾーンと、球状化された粒子を冷却固化する冷却ゾーンとから構成されていることが好ましい。冷却ゾーンでは、捕集装置における操作が容易となる温度、例えば1000 以下の温度までに球状化された粒子が冷却される。球状化された粒子の冷却は、自然冷却又は強制冷却によって行われる。自然冷却の場合には、その温度に達する時間の間、球状化された粒子が滞留する長さにより冷却ゾーンが設計されている。強制冷却では冷却ゾーンから捕集装置に至る任意の間に例えば空気等の冷却ガスを供給することによって行われる。捕集装置では、例えば重沈降室、サイクロン、バグフィルター等の少なくとも一つの捕集機が設置されている。このような装置の一例が、特開2001-335313号公報に図示されている。

10

【0019】

炉が、火炎形成方式による竪型炉である場合には、通常、炉の上部には原料（金属粉末及び有機金属化合物）の供給手段（例えば二流体ノズル）と火炎形成手段（例えばプロパン - 酸素ガスの混合ガス噴射ノズル）が取り付けられる。原料の供給手段の個数は、有機金属化合物及び金属粉末のそれぞれについて1個でもよいが、好ましくはそれぞれについて2～8個である。また、火炎形成手段についても1個でもよいが、好ましくは2～8個である。

20

【0020】

本発明において、平均球形度は特開平13-261328の段落0014、0015の記載によって測定することができる。また、平均粒径は、レーザー回折光散乱法（測定装置の一例：「モデルLS-230」（ベックマンコールター社製））によって測定することができる。その際、本発明においては、測定媒体には水を用い、前処理として1分間ホモジナイザーを用いて200Wの出力をかけて分散処理した。また、PIDS（Polarization Intensity Differential Scattering）濃度を45～55%に調整した。屈折率には文献値を用い、水には1.33を、試料粉末がシリカであるときは非晶質シリカの1.50を用いた。さらに、比表面積は、BET法（Brunauer-Emmett-Teller法）により求めることができる。

30

【実施例】

【0021】

表1に示される有機金属化合物と金属粉末を組み合わせ用い、球状無機質酸化物粉末を製造した。装置は、特開2001-335313号公報に図示されたものを用いた。竪型炉の上部天板の中心部に、金属粉末又は金属粉末スラリーの供給用二流体ノズルを配置し、その両端に有機金属化合物供給用の二流体ノズルを1個ずつ配置し、更にこれらの3個のノズルを取り囲むようにして4個のプロパン - 酸素の混合ガス噴射ノズルを配置した。なお、有機金属化合物供給用二流体ノズル及び金属粉末又は金属粉末スラリーの供給用二流体ノズルは、いずれも噴射口を中心とする旋回気流が形成する構造である。

40

【0022】

プロパン - 酸素の混合ガス噴射ノズルのそれぞれからは、プロパンを2.5 Nm³/hr（4個の合計が10 Nm³/hr）、酸素ガスを7.5 Nm³/hr（4個の合計が30 Nm³/hr）を噴射して約1900 の火炎を形成した。また、金属粉末をスラリーとして供給する場合は、その媒体に水又はメチルアルコールを用い、金属粉末の濃度を5

50

0 質量%とした。これら以外の条件は以下に示す。生成した球状無機質酸化物粉末は、プロワーで捕集装置に導きバグフィルターで捕集した。

【0023】

実施例 1

有機金属化合物としてデカメチルシクロペンタシロキサン（信越化学工業社製、商品名「KF-995」）を蒸発器で気相化させた。これの3kg/hr（2個の合計が6kg/hr）を窒素からなるキャリアガス10Nm³/hr（2個の合計が20Nm³/hr）に同伴させて二流体ノズルの中心部に搬送する一方、この二流体ノズルの中心部の周囲から酸素ガスをその突出速度を105m/sにして噴射し、有機金属化合物を炉内に供給した。また、金属シリコン粉末（平均粒径：10μm）の0.6kg/hrを窒素からなるキャリアガス10Nm³/hrに同伴させて二流体ノズルの中心部に搬送する一方、この二流体ノズルの中心部の周囲から酸素ガスをその突出速度を105m/sにして噴射し、金属シリコン粉末を炉内に供給した。

10

【0024】

実施例 2、3

金属シリコン粉末を水スラリー（実施例 2）又はメチルアルコールスラリー（実施例 3）にして供給したこと以外は、実施例 1 と同様にして球状無機質粉末を製造した。

【0025】

実施例 4

有機金属化合物の種類をメチルトリメトキシシラン（信越化学工業社製「KBM-13」）に変えたこと以外は、実施例 1 と同様にして球状無機質粉末を製造した。

20

【0026】

実施例 5

有機金属化合物としてアルミニウムトリイソプロポキシドを用い、金属粉末として金属アルミニウム粉末（平均粒径：20μm）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして球状無機質粉末を製造した。

【0027】

実施例 6

デカメチルシクロペンタシロキサンと金属シリコン粉末（平均粒径：10μm）を10：1の質量比で混合してスラリーを調整した。これの6.6kg/hrを窒素からなるキャリアガス10Nm³/hrに同伴させて金属粉末又は金属粉末スラリーの供給用二流体ノズルに搬送する一方、この二流体ノズルの中心部の周囲から酸素ガスをその突出速度を105m/sにして噴射し、スラリーを炉内に供給した。2個の有機金属化合物供給用の二流体ノズルは遊休とした。他の条件は実施例 1 と同様にして球状無機質粉末を製造した。

30

【0028】

比較例 1

金属粉末の供給を全く行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして球状無機質粉末を製造した。

【0029】

比較例 2

有機金属化合物の供給を全く行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして球状無機質粉末を製造した。

40

【0030】

捕集品の平均球形度、平均粒子径、及び比表面積を以下に従って測定した。それらの結果を表 1 に示す。

【0031】

(1) 平均球形度

日本電子社製走査型電子顕微鏡「FE-SEM、モデルJSM-6301F」にて撮影した粒子像を画像解析して測定した。すなわち、粒子の投影面積（A）と周囲長（PM）

50

を写真から測定する。周囲長（PM）に対応する真円の面積を（B）とすると、その粒子の真円度は A/B として表示できる。そこで、試料粒子の周囲長（PM）と同一の周囲長を持つ真円を想定すると、 $PM = 2r$ 、 $B = r^2$ であるから、 $B = \frac{1}{4} \times (PM/2)^2$ となり、個々の粒子の球形度は、 $\text{球形度} = A/B = A \times 4 / (PM)^2$ として算出することができる。このようにして得られた任意の粒子200個の球形度を求めその平均値を粉末の平均球形度とした。平均球形度は0.80以上が好ましい。

【0032】

（2）平均粒子径

ベックマンコールター社製「モデルLS-230」（レーザー回折光散乱法）粒度分布測定機を用いて測定した。溶媒に水を用い、ホモジナイザーを用いて200Wの出力を1分間かけて分散処理させたものを試料とした。PIDS（Polarization Intensity Differential Scattering）濃度を45～55%になるように調製し、水の屈折率は1.33、無機粉末の屈折率は理論値を用いて算出した。

【0033】

（3）比表面積

BET法により求められる比表面積であり、湯浅アイオニクス社「モデル4-SORB」型を使用した。

【0034】

【表1】

	原料の供給量 (kg/hr)		捕集品特性		
	有機金属化合物	金属粉末	平均球形度	平均粒子径 (μm)	比表面積 (m^2/g)
実施例1	デカメチルシクロペンタシロキサン	6 金属シリコン	0.6 0.90	0.11	164
実施例2	デカメチルシクロペンタシロキサン	6 金属シリコン (水スラリー)	0.6 0.94	0.11	182
実施例3	デカメチルシクロペンタシロキサン	6 金属シリコン (メチルアルコールスラリー)	0.6 0.94	0.10	177
実施例4	メチルトリメトキシシラン	6 金属シリコン	0.6 0.84	0.13	110
実施例5	アルミニウムトリイソプロポキシド	6 金属アルミニウム	0.45 0.89	0.15	121
実施例6	デカメチルシクロペンタシロキサン (注)	6 金属シリコン(注)	0.6 0.85	0.15	121
比較例1	デカメチルシクロペンタシロキサン	6 無し	- 0.51	0.07	232
比較例2	無し	- 金属シリコン	0.6 0.69	0.24	84

(注) デカメチルシクロペンタシロキサンと金属シリコン粉末のスラリーを6.6 kg/hr供給した。

【0035】

実施例と比較例の対比から明らかなように、本発明の製造方法によれば、平均球形度と比表面積の高い球状無機質酸化物粉末が製造された。

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明によって製造された球状無機質酸化物粉末は、例えば半導体封止用樹脂組成物の充填材、シリカ焼結体の焼結用原料等として使用することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-335313(JP,A)
特開2003-300721(JP,A)
特開平07-081905(JP,A)
特開2003-104712(JP,A)
特公平05-015644(JP,B2)
特開2002-020113(JP,A)
特開平05-193913(JP,A)
特開昭64-024004(JP,A)
特開昭62-167206(JP,A)
特開昭64-079005(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 13/18
C01B 13/34
C01B 33/18
C01F 7/02