



(10) 申请公布号 CN 116917233 A

(43) 申请公布日 2023.10.20

(21) 申请号 202280016384.9

(22) 申请日 2022.03.30

(30) 优先权数据

2021-060589 2021.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/016129 2022.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/210920 JA 2022.10.06

(71) 申请人 日挥触媒化成株式会社

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 江上美纪 谷口正展 荒金宏忠

村口良

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理
有限责任公司 11290

专利代理师 孙雪 杨国强

(51) Int.Cl.

C01B 33/193 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

粉体及其制造方法、以及树脂组合物的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种粉体,所述粉体包含无孔外壳的内部具有空腔的空心颗粒。粉体的平均粒径(D50)为 $1.0\mu\text{m}\sim 10.0\mu\text{m}$,粒径小于 $1.0\mu\text{m}$ 的微小颗粒的含量在10体积%以下,粒径大于 $8.0\mu\text{m}$ 的粗颗粒的含量在20体积%以下。当粉体悬浮在水中时,漂浮颗粒为0.5质量%~15.0质量%、悬浮颗粒为0~4.0质量%、沉降颗粒为81.0质量%~99.5质量%。

1. 一种粉体,其特征在于,所述粉体包含无孔外壳的内部具有空腔的空心颗粒,所述粉体的平均粒径(D50)为 $1.0\mu\text{m}\sim 10.0\mu\text{m}$,粒径小于 $1.0\mu\text{m}$ 的微小颗粒的含量在10体积%以下,粒径大于 $8.0\mu\text{m}$ 的粗颗粒的含量在20体积%以下,当所述粉体悬浮在水中时,漂浮颗粒为0.5质量%~15.0质量%、悬浮颗粒为0~4.0质量%、沉降颗粒为81.0质量%~99.5质量%。
2. 如权利要求1所述的粉体,所述粉体的粒度变动系数(CV值)在60%以下。
3. 一种树脂组合物的制造方法,其特征在于,在树脂材料中添加如权利要求1或2所述的粉体。
4. 一种粉体的制造方法,其特征在于,所述制造方法具有以下工序:
将硅酸碱水溶液在热风气流中进行喷雾干燥来制备颗粒的第一工序;
除去所述颗粒中所含的碱的第二工序;以及
对除去所述碱的颗粒进行烧制的第三工序,
在所述第一工序和所述第三工序之间设置有除去粒径小于 $1.0\mu\text{m}$ 的微小颗粒和粒径大于 $8.0\mu\text{m}$ 的粗颗粒的分级工序。
5. 如权利要求4所述的粉体的制造方法,其特征在于,在所述第二工序中,将颗粒中所含的碱量降低至300ppm以下。
6. 如权利要求4或5所述的粉体的制造方法,其特征在于,在所述第三工序之前,设置有对所述空心颗粒进行干燥的干燥工序,并且,
在所述干燥工序和所述第三工序之间,设置有所述分级工序。
7. 如权利要求4~6中任一项所述的粉体的制造方法,其特征在于,在所述分级工序中,通过湿式分级处理除去所述微小颗粒和所述粗颗粒。

粉体及其制造方法、以及树脂组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及适于作为半导体绝缘材料的填充物的粉体。特别地，涉及包含无孔外壳的内部具有空腔的空心颗粒的粉体。

背景技术

[0002] 近年来，信息通信向高速・大容量化发展。因此，用于通信设备的材料要求低介电常数(低Dk)和低介电耗损角正切(誘電正接)(低Df)。例如，在安装半导体元件的印刷布线上要求具有低介电常数和低介电耗损角正切的绝缘材料。如果绝缘材料的介电常数高，则会产生介电损耗。此外，如果绝缘材料的介电耗损角正切高，则不仅会造成介电损耗，还有可能增加发热量。

[0003] 为了实现绝缘材料的低介电常数化和低介电耗损角正切化，正在开发作为绝缘材料主体的树脂材料。作为这样的树脂材料，提出了环氧类树脂、聚苯醚类树脂、氟类树脂等(例如参见专利文献1~专利文献5)。

[0004] 对于这样的树脂材料，从耐久性(刚性)和耐热性等观点来看会添加填充物。作为填充物，已知使用二氧化硅、氮化硼、滑石、高岭土、粘土、云母、氧化铝、氧化锆、二氧化钛等金属氧化物(例如参见专利文献3)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:W02009/041137号

[0008] 专利文献2:日本特表2006-516297号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2017-057352号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2001-288227号公报

[0011] 专利文献5:日本特开2019-172962号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的技术问题

[0013] 在作为填充物使用的材料中，二氧化硅在低介电常数和低介电耗损角正切方面优异。然而，由于数据通信的大容量化和高速处理化在急速发展，因此进一步要求低介电常数化和低介电耗损角正切化。此外，对于填充物，还要求在绝缘材料制造过程中不妨碍用于形成绝缘材料的液体的过滤性和注入性。

[0014] 解决技术问题的技术手段

[0015] 本发明的发明人发现，不含微小颗粒和粗颗粒且满足规定条件的空心颗粒可以实现绝缘材料的低介电常数化和低介电耗损角正切化，并且在绝缘材料制造过程中不妨碍用于形成绝缘材料的液体的过滤性和注入性。

[0016] 即，本发明所述的粉体包含无孔外壳的内部具有空腔的空心颗粒，平均粒径(D50)为 $1.0\mu\text{m}\sim 10.0\mu\text{m}$ 、粒径小于 $1.0\mu\text{m}$ 的微小颗粒的含量在10体积%以下，粒径大于 $8.0\mu\text{m}$ 的粗

颗粒的含量在20体积%以下。当该粉体悬浮在水中时,漂浮颗粒为0.5质量%~15.0质量%、悬浮颗粒为0~4.0质量%、沉降颗粒为81.0质量%~99.5质量%。

[0017] 此外,本发明所述的粉体的制造方法具有以下工序:将硅酸碱水溶液在热风气流中进行喷雾干燥来制备颗粒的第一工序;除去颗粒中所含的碱的第二工序;以及,对除去碱的颗粒进行烧制的第三工序,在第一工序和第三工序之间设置有除去粒径小于 $1.0\mu\text{m}$ 的微小颗粒和粒径大于 $8.0\mu\text{m}$ 的粗颗粒的分级工序。

[0018] 有益效果

[0019] 本发明的粉体能够实现绝缘材料的低介电常数化和低介电耗损角正切化,进而能够实现半导体传输速度的高速化和传输损耗的降低。此外,在半导体制造过程中不会妨碍用于形成绝缘材料的液体的过滤性和注入性,可以稳定地制造优异的绝缘材料。

具体实施方式

[0020] 本发明的粉体包含无孔外壳的内部具有空腔的空心颗粒,平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ ~ $10.0\mu\text{m}$ 。进一步地,粒径小于 $1.0\mu\text{m}$ 的颗粒(以下,微小颗粒)的含量在10体积%以下,粒径大于 $8.0\mu\text{m}$ 的颗粒(以下,粗颗粒)的含量在20体积%以下。当该粉体悬浮在水中时,漂浮颗粒为0.5质量%~15.0质量%、悬浮颗粒为0~4.0质量%、沉降颗粒为81.0质量%~99.5质量%。在本发明的粉体中,除空心颗粒之外还可能含有少量的实心颗粒。这是因为在制造空心颗粒时,有可能偶然地制作出实心颗粒。由于内部没有空腔的实心颗粒的比重大,因此基本上认为是潜在于沉降颗粒中。优选粉体中包含的颗粒的90质量%以上为空心颗粒。

[0021] 在本文中,将悬浮于水中时在水中分散的颗粒作为悬浮颗粒,将漂浮在上层(水面附近)而存在的比重轻的颗粒作为漂浮颗粒。这样的漂浮颗粒通常具有高空隙率。因此,如果添加在树脂材料中的漂浮颗粒增多,则树脂产品的介电常数和介电耗损角正切降低。

[0022] 此外,通过减少微小颗粒的含量(10体积%以下),所有颗粒的总表面积变小。结果,由于SiOH基团的量变少,因此可以降低介电常数、介质损耗角正切化。另外,微小颗粒少的粉体的附着性变低,流动性提高。因此,提高了处理性和分散性。微小颗粒的含量优选在8体积%以下、较优选在5体积%以下、进一步优选在3体积%以下、最优选在1体积%以下。

[0023] 此外,通过减少粉体中含有的粗颗粒(20体积%以下),添加有粉体的树脂组合物具有良好的过滤性、注入性。因此,由该树脂组合物成型的树脂成型物(树脂产品)具有良好的表面平滑性。进一步地,将漂浮颗粒的量控制为0.5质量%~15.0质量%。漂浮颗粒通常空隙率高,空隙率高的空心颗粒通常粒径大。因此,控制(减少)漂浮颗粒的量变为控制(减少)粗颗粒的量。粗颗粒的含量优选在15体积%以下、较优选在10体积%以下、进一步优选在5体积%以下、最优选在1体积%以下。

[0024] 由于漂浮颗粒的粒径(d)和外壳厚度(t)的比值(t/d)小,因此有颗粒强度降低的倾向。因此,从将树脂材料和颗粒混合的工序到使树脂产品成型之间(即,制造过程中),颗粒有破裂的可能。破裂的颗粒在妨碍低介电常数化和低介电耗损角正切化的同时,也会使树脂组合物的流动性变差,成为降低树脂产品(成型物)均匀性、使树脂产品的内部产生孔隙的原因。然而,通过控制漂浮颗粒的量,能够抑制颗粒的破裂。

[0025] 此外,通过控制漂浮颗粒的量,可以在确保高空隙率颗粒所具有的优选特性(例如低介电常数化和低介电耗损角正切化)的同时,将高空隙率颗粒所具有的非优选特性(例如

破裂的产生)抑制至不存在问题的程度。漂浮颗粒中存在即使直径小、空隙率也高的颗粒,这样的颗粒与大直径颗粒相比在制造过程中不容易产生破裂,整体上能够极力抑制高空隙率颗粒所具有的非优选特性。漂浮颗粒的含量优选为0.5质量%~14.0质量%、较优选为0.5质量%~13.0质量%、进一步优选为0.5质量%~12.0质量%。此外,沉降颗粒的含量优选为82.0质量%~99.5质量%、较优选为83.0质量%~99.5质量%、进一步优选为84.0~99.5质量%。

[0026] 此外,粉体的平均粒径(D50)在1.0 μm ~10.0 μm 的范围内。在平均粒径小于1.0 μm 的情况下,由于富含微小颗粒,因此比表面积变高(高的SiOH基团含量),难以获得优异的介电特性。此外,平均粒径大于10 μm 的粉体不适合用于半导体用途。在半导体用途的情况下,平均粒径优选为1.5 μm ~10.0 μm 、较优选为2.0 μm ~5.0 μm 。

[0027] 此外,最大粒径(D100)优选为50 μm 以下、较优选为40 μm 以下、进一步优选为30 μm 以下。最大粒径(D100)优选为平均粒径(D50)的10倍以下、较优选为8倍以下。通常为2倍以上,如果满足本发明的要求,也可以大于5倍。

[0028] 进一步地,粉体的粒度变动系数(CV值)合适地在60%以下。由此,在添加到树脂材料中的情况下,能够稳定地实现低介电常数化和低介质损耗角正切化。此外,能够实现树脂产品的表面平滑性的提高。粒度变动系数较优选在55%以下、进一步优选在50%以下。

[0029] 粉体的空隙率优选为10体积%以上、较优选为20体积%以上、进一步优选为30体积%以上。此外,优选为70体积%以下、较优选为60体积%以下、进一步优选为50体积%以下、最优选为40体积%以下。通过这样的间隙率,能够在实现低介电常数化和低介电损耗角正切化的同时,将颗粒强度保持在规定以上,有效地抑制颗粒的破裂。

[0030] 在本文中,对于构成粉体的颗粒,以二氧化硅为主成分的二氧化硅类颗粒是适合的。因此,除二氧化硅之外,粉体中所含的空心颗粒(外壳)还可以含有氧化铝、氧化锆、二氧化钛等无机氧化物。颗粒中的二氧化硅的含量优选在70质量%以上、较优选在90质量%以上、进一步优选在95质量%以上、特别优选实质上仅由二氧化硅构成。

[0031] [树脂组合物]

[0032] 通过添加上述粉体和树脂材料来制备树脂组合物。这样的树脂组合物是半导体等电子材料的绝缘材料等,具体而言,可以用于形成印刷布线板(包括刚性基板和柔性基板)的覆铜积层板、半固化片(プリプレグ)、堆积膜(ビルドアップフィルム)等。此外,可以用于模压树脂(モールド樹脂)、模压底部填充剂(モールドアンダーフィル)、底部填充剂(アンダーフィル)等半导体封装相关材料和柔性基板用粘接剂等。

[0033] 作为树脂,可以使用一般用于半导体等电子材料的固化性树脂。也可以是光固化树脂,但优选为热固化树脂。作为固化性树脂,可以举出环氧类树脂、聚苯醚类树脂、氟类树脂、聚酰亚胺类树脂、双马来酰亚胺类树脂、丙烯酸类树脂、甲基丙烯酸类树脂、硅酮类树脂、BT树脂、氰酸酯类树脂等。进一步地,作为环氧类树脂,可以举例示出双酚型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、三酚基甲烷型环氧树脂、具有联苯骨架的环氧树脂、具有萘骨架的环氧树脂、双环戊二烯苯酚酚醛清漆树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、脂环式环氧树脂、杂环型环氧树脂、卤代环氧树脂等。这些树脂可以单独使用,也可以两种以上混合使用。

[0034] 在树脂组合物中,优选以10/100~95/100的质量比(A/B)包含粉体A和固化性树脂

B.由此,能够在维持流动性等树脂组合物的特性的同时,充分发挥作为填充物的功能。质量比(A/B)较优选为30/100~80/100。

[0035] 进一步地,树脂组合物优选含有酚类化合物、胺化合物、酸酐等固化剂。在使用环氧树脂作为固化性树脂的情况下,作为固化剂,可以举出1分子中具有2个以上酚性羟基的树脂(双酚型树脂、酚醛清漆型树脂、三酚基甲烷型树脂、甲阶型酚醛树脂、苯酚芳烷基树脂、联苯型酚醛树脂、萘型酚醛树脂、环戊二烯型酚醛树脂等酚醛树脂)和甲基六氢邻苯二甲酸、甲基四氢邻苯二甲酸、甲基纳迪克酸酐等的酸酐。根据需要,可以在树脂组合物中添加各种添加剂(着色剂、应力缓和剂、消泡剂、流平剂、偶联剂、阻燃剂、固化促进剂等)。

[0036] 树脂组合物的制造方法可以应用以往已知的方法。例如,混合固化性树脂、粉体、固化剂、添加剂等,用辊压机等进行混炼。将得到的树脂组合物涂布在基底上,通过热、紫外线等使其固化。

[0037] [粉体的制造方法]

[0038] 本发明的粉体的制造方法具有以下工序:将硅酸碱水溶液在热风气流中进行喷雾干燥来制备颗粒的第一工序;除去所制备的颗粒中所含的碱的第二工序;以及,对除去碱的颗粒进行烧制的第三工序,在第一工序和第三工序之间设置有对颗粒进行分级以除去粒径小于 $1.0\mu\text{m}$ 的微小颗粒和粒径大于 $8.0\mu\text{m}$ 的粗颗粒的工序(分级工序)。另外,也可以在各工序之间设置干燥工序等其它工序。通过这样的工序,能够得到上述粉体。

[0039] 一般认为,在通过烧制对颗粒进行制造的情况下,为了调整粒径,优选在烧制后进行分级处理。然而,在本文中,特意在烧制前进行分级处理。在不进行分级处理而进行烧制工序的情况下,烧制在存在应去除的微小颗粒的状态下进行,微小颗粒会与其它颗粒一起烧结。因此,之后进行分级处理也不能去除微小颗粒。此外,还存在应去除的高空隙率的粗颗粒。由于该高空隙率的粗颗粒容易破裂,因此有可能会因加热引起的收缩应力等而破裂。由破裂产生的碎片是没有空隙的致密二氧化硅,因此会妨碍低介电常数化·低介质损耗角正切化。如果在烧制之前进行分级处理,则可以避免这些不良情况。因此,能够更可靠地实现颗粒的低介电常数化·低介电耗损角正切化,得到与数据通信高速化相符合的颗粒。另外,也可以在烧制后再次进行分级处理。以下详细说明各工序。

[0040] (第一工序)

[0041] 在该工序中,将硅酸碱水溶液在热风气流中进行喷雾干燥,造粒得到二氧化硅类颗粒。另外,该工序是为了得到空心颗粒而进行的,但很难将所有颗粒变成空心颗粒,因此在造粒得到的二氧化硅类颗粒中,有可能最终也含有实心颗粒。在这种情况下,经过后述的工序得到的粉体中也包含实心颗粒。然而,如果粉体具有上述特性,则即使包含实心颗粒,也能得到期待的效果。

[0042] 硅酸碱的 SiO_2 和 M_2O (M为碱金属)的摩尔比($\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$)优选为1~5,较优选为2~4。当该摩尔比小于1时,由于碱量过多,即使在碱除去工序中进行酸清洗,也很难完全将其除去。进一步地,由于喷雾干燥品的潮解性变大,难以得到所期望的空心颗粒。当该摩尔比大于5时,硅酸碱的可溶性降低,难以制备水溶液。即使能够制备水溶液,也有通过喷雾干燥不能形成空心颗粒的情况。

[0043] 作为硅酸碱水溶液的 SiO_2 的浓度优选为1质量%~30质量%、较优选为5质量%~28质量%。即使小于1质量%也可以制造,但生产性显著降低。如果大于30质量%,则作为硅

酸碱水溶液的稳定性会显著降低,变为高粘性,有时不能喷雾干燥。即使可以喷雾干燥,也有粒径分布、外壳厚度等变得极不均匀、得到的颗粒的用途受到限制的情况。作为硅酸碱,可以使用在水中可溶的硅酸钠、硅酸钾。优选硅酸钠。

[0044] 作为喷雾干燥方法,例如,可以采用旋转盘法、加压喷嘴法、双流体喷嘴法等以往已知的方法。在本文中,双流体喷嘴法是合适的。

[0045] 在喷雾干燥中,喷雾干燥器的入口温度优选为 $300^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$,较优选为 $350^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 。此外,出口温度优选为 $120^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$,较优选为 $130^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。通过这样的温度设定,可以稳定地获得空心颗粒。

[0046] (第二工序)

[0047] 接着,除去在第一工序中造粒得到的颗粒中所含的碱。通过加入酸中和来除去的方法是适合的。优选将颗粒浸渍在酸溶液中进行处理。此时,颗粒中的 M_2O 摩尔数(M_{sp})和酸的摩尔数(M_{a})的摩尔比($M_{\text{a}}/M_{\text{sp}}$)优选为 $0.6\sim 4.7$ 、进一步优选为 $1\sim 4.5$ 。在该摩尔比小于 0.6 的情况下,酸的量相对于 M_2O 过少。因此,不会进行认为在除去碱的同时会发生的硅酸的二氧化硅骨架化,颗粒会部分溶解,存在溶解的硅酸碱会凝胶化的情况。即使摩尔比大于 4.7 ,二氧化硅骨架化也不会进一步进行,过量酸并不经济。

[0048] 此外,优选使颗粒的浓度(以 SiO_2 计)为 $1\text{质量}\%\sim 30\text{质量}\%$ 而浸渍在酸水溶液中。在小于 $1\text{质量}\%$ 的情况下,碱除去和清洗性虽没有问题,但制造效率降低。如果大于 $30\text{质量}\%$ 则浓度过浓,碱除去、清洗效率会降低。进一步优选为 $5\text{质量}\%\sim 25\text{质量}\%$ 。

[0049] 向酸水溶液中浸渍的条件只要能将碱除去到所期望的量就不受到特别限制,通常处理温度为 $5^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$,处理时间为 $0.5\text{小时}\sim 24\text{小时}$ 。浸渍处理后,优选以往已知的方法进行清洗。例如,用纯水过滤清洗。另外,也可以根据需要反复进行上述酸处理和清洗。

[0050] 碱除去后碱(M)的残留量(质量比例)优选为 300ppm 以下、较优选为 200ppm 以下、进一步优选为 100ppm 以下。通过在该工序中充分除去碱,能够防止在后续工序中颗粒粘着,并防止烧制工序中烧结颗粒的产生。此外,已知碱的残留量(含量)影响介电特性。在该工序中通过充分除去碱,即使在原料中使用硅酸碱水溶液的情况下,也能够得到可以低介电常数化和低介电损耗角正切化的颗粒。

[0051] 另外,最终产品(构成粉体的颗粒)的碱量也优选上述范围,通常,与碱除去工序后的碱量相同。

[0052] 碱残留量以粉体被酸溶解后的物质为样品,能够使用原子吸收分光光度计进行测量。使用硅酸钠时测量Na,使用硅酸钾时测量K。具体在实施例中说明。

[0053] 作为该工序中使用的酸,可以使用无机酸(盐酸、硝酸、硫酸等)和有机酸(乙酸、酒石酸、苹果酸等)。适合使用无机酸,特别优选价数大的硫酸。

[0054] (第三工序)

[0055] 接着,对碱除去处理后的颗粒进行烧制。烧制温度优选为 $600^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$,较优选为 $900^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 。在烧制温度小于 600°C 的情况下, SiOH 基团的残留量较多,颗粒的介电损耗角正切变高。由此,即使在树脂中添加也难以得到降低介电损耗角正切的效果。在烧制温度大于 1200°C 的情况下,颗粒彼此容易烧结在一起,因此容易产生异形颗粒和粗颗粒。这成为树脂组合物的过滤性和注入性降低的原因。

[0056] (分级工序)

[0057] 通过在第一工序和第三工序之间进行分级处理,可以除去微小颗粒和粗颗粒。在碱除去之前进行分级处理的情况下,为了防止空心颗粒吸湿(潮解)而聚集·粘着,需要在造粒后立即进行分级处理。此外,在烧制前进行分级处理的情况下,也可以在碱除去处理后继续进行分级处理。

[0058] 通过分级工序,使微小颗粒的量减少为10体积%以下。优选为8体积%以下、较优选为5体积%以下、进一步优选为3体积%以下、最优选为1体积%以下。此外,使粗颗粒的量减少为20体积%以下。优选为15体积%以下、较优选为10体积%以下、进一步优选为5体积%以下、最好优选为1体积%以下。通过该分级工序,可以将粉体中存在的漂浮颗粒比例控制在规定范围内。另外,通常最终产品的微小颗粒和粗颗粒的含量与分级工序后的含量相比没有太大的变化。

[0059] 该分级工序中分级处理是指以使粉体的粒度一致为目的,根据粒径将粉体分开的粒度分级。作为该粒度分级的操作,可以举出流体分级,流体分级可以分为干式分级和湿式分级。

[0060] 干式分级使用的分级机在原理上可以大致分为重力分级机、惯性分级机、离心分级机。利用惯性分级机和离心分级机可以进行更精密的分级。作为即使对难以施加离心力的轻颗粒也能精密分级的分级机,可以举出日铁矿业公司制造的Elbow-Jet(エルボージェット)、日本3M(スリーエム)公司制造的SGセパレーター、日清エンジニアリング公司制造的Aerofine Classifier(エアロファインクラシファイア)、日本PNEUMATIC(ニューマチック)工业公司制造的マイクロスピコン。在这些之中,优选Elbow-Jet、Aerofine Classifier。

[0061] 湿式分级中使用的分级机在原理上可大致分为重力分级机、离心分级机。通过使用离心分级机,可以进行更精密的分级。作为即使对难以施加离心力的轻颗粒也能精密分级的分级机,可以举出日本化学机械工业公司制造的ハイドロサイクロン、村田工业公司制造的スーパークロン、佐竹化学机械工业公司制造的アイクラシファイア。在这些之中,优选アイクラシファイア。根据湿式分级,在进行微小颗粒的除去时,可以一起除去比重小的粗颗粒,可以提高分级效率。

[0062] 微小颗粒和粗颗粒的除去可以同时进行,也可以各自分开进行。在各自分开进行时,可以先进行微小颗粒的除去和粗颗粒的除去中的任一者。此外,微小颗粒的除去和粗颗粒的除去的各处理也可以各自分多次进行。

[0063] 此外,也可以在制造工序中适当地设置干燥处理工序。干燥处理可以设置在碱除去处理和分级处理之间、分级处理和烧制之间、同时设置在上述两处,或者设置在碱除去处理和烧制之间。可以根据需要设置多次。此外,也可以在烧制前进行干燥处理,在干燥处理和烧制之间进行分级处理。为了更好地享受本发明的效果,优选在干燥处理后进行分级处理并烧制。作为干燥处理,加热干燥是适合的。干燥温度优选为50℃~400℃、较优选为50℃~200℃。具体而言,可以举例示出在50℃~200℃左右的低温下花费时间使之干燥的方法、逐渐使温度上升使之干燥的方法、把温度分成几个阶段变化使之干燥的方法。

[0064] 进一步地,优选在干燥后和烧制后的至少一处设置筛分颗粒块的筛分处理。另外,颗粒块例如是指粒径大于50 μm 的颗粒块,适当地使用能够去除此类颗粒块的孔径(目数)的筛子。

[0065] 实施例

[0066] 以下,具体说明本发明的实施例。

[0067] [实施例1]

[0068] 用水玻璃水溶液($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比3.2、 SiO_2 浓度24质量%)30000g在入口温度400℃的热风中进行喷雾来造粒得到空心颗粒,其中,从两个流体喷嘴之一以0.62kg/hr的流量供应水玻璃水溶液,从另一个喷嘴以31800L/hr(空/液体积比63600)的流量供应空气。此时,出口温度为150℃(第一工序)。在第一工序中,也有造粒得到少量实心颗粒的可能性,但并不需要除去实心颗粒再进入下一工序。

[0069] 接着,将该空心颗粒(即,第一工序中造粒得到的颗粒)5000g浸渍到浓度为10质量%的硫酸水溶液32000g中,搅拌15小时。固体成分(SiO_2)浓度为10.2质量%。此外,由于硫酸为二价酸,酸的摩尔数(Ma)和碱(Na_2O)的摩尔数(Msp)的比值(Ma/Msp)为3.3。分散液的温度为35℃、pH为3.0。该浸渍处理后,用纯水进行过滤清洗(第二工序)。

[0070] 接着,用干燥机在120℃下进行24小时干燥处理。干燥后,粉碎并通过孔径75 μm 筛子筛分以除去颗粒块。

[0071] 接着,使用本公司制造的旋风器(サイクロン),将粉体输送线的流速设为5m/s,进行干式离心分级处理(第一分级工序)。用袋式过滤器回收未被旋风器捕获而通过的颗粒(即,去除了粗颗粒的颗粒)。然后,使用日铁矿业公司制造的Elbow-Jet(EJ-15)进行干式惯性分级处理(第二分级工序)。如果采用该装置进行分级,可分为F粉(微粉)、M粉(细粉)、G粉(粗粉)三种颗粒。此时,调整F边缘距离,以使F粉(微粉)中所含的微小颗粒在1体积%以下。回收F粉,在以后的工序中使用。

[0072] 通过将回收的颗粒在1000℃下加热处理10小时,得到包含空心颗粒的粉体(第三工序)。另外,烧制后,用孔径150 μm 的筛子去除颗粒块。

[0073] 将得到的粉体与液态酸酐“新日本理化公司制造的リカシッドMH700”、咪唑类环氧树脂固化剂“四国化成公司制造的2PHZ-PW”一起添加至液态环氧树脂“日铁Chemical&Material公司(日鉄ケミカル&マテリアル社)制造的ZX-1059”中。在此,“ZX-1059”以100质量份、“リカシッドMH700”以86质量份、“2PHZ-PW”以1质量份的比例添加,以使添加物的粉体的比例为35体积%。将该添加物用行星研磨机预混炼后,用三根辊进行混练,得到糊剂(树脂组合物)。将该糊剂在170℃下加热2小时使其固化,得到了50mm×50mm×1mm的板状树脂成型物(树脂产品)。

[0074] 测量和评估如上所述得到的粉体和树脂成型物的物理性质。其结果与制备条件一起示于表1中。在其它实施例和比较例中也同样进行。

[0075] (1) 粒径、颗粒量以及粒度变动系数(CV值)

[0076] 使用粒度分析仪(SEISHIN企业公司(セイシン企業社)制造的Laser MicroSizer LMS-3000(レーザーマイクロサイザーLMS-3000))以干式测量粉体的粒度分布。根据测量结果,得到体积平均粒径(D43)、平均粒径(D50)、最大粒径(D100)。进一步地,分析该粒度分布,分别计算出大于8.0 μm 的粗颗粒和小于1.0 μm 的微小颗粒的体积比例,以作为粗颗粒量和微小颗粒量。

[0077] 粒度变动系数(CV值)由下式求出。用干式激光衍射·散射法测量各个颗粒的粒径(D_i)。

[0078] $\text{CV值}(\%) = (\text{标准偏差}(\tau) / \text{体积平均粒径}(D43)) \times 100$

[0079] 标准偏差(τ) = $(\sum Xi (Di - D43)^2 / \sum Xi)^{1/2}$

[0080] (2) 碱残留量

[0081] 用硫酸·氢氟酸预处理粉体后,使其溶解于盐酸,使用原子吸收分光光度计(日立制造的Z-2310)通过原子吸收分光分析法测量碱量。在实施例1中,测量Na量。

[0082] (3) 颗粒密度和空隙率

[0083] 使用Quantachrome Instruments公司制造的Ultrapyc1200e,通过气体比重法(ガスピクノメーター法)测量粉体中所含的颗粒的平均密度(颗粒密度)。气体使用氮气。

[0084] 根据该颗粒密度,通过式“ $[2.2 - (\text{颗粒密度})] / 2.2 \times 100$ ”计算出空隙率(%)。假如粉体由二氧化硅颗粒构成,在该式中,使用 2.2g/cm^3 的二氧化硅密度。

[0085] (4) 粉体的介电常数(Dk)和介电耗损角正切(Df)

[0086] 使用网络分析仪(ANRITSU公司制造,MS46122B)和空腔谐振器(1GHz)通过空腔谐振器摄动法测量介电常数(Dk)和介电耗损角正切(Df)。根据ASTMD2520(JIS C2565)进行测量。

[0087] (5) 悬浮在水中时漂浮颗粒、悬浮颗粒及沉降颗粒的比例

[0088] 首先,将粉体和水混合以达到5质量%,进行10分钟的超声波处理。得到的分散液在 25°C 下静置24小时后,分别回收漂浮颗粒、悬浮颗粒和沉降颗粒。接着,将各颗粒在 105°C 下干燥24小时后进行测量,计算出其比例。

[0089] (6) 树脂组合物的过滤性

[0090] 使用ROKI TECHNO公司(ロキテクノ社)制造的过滤器(SHP型:30 μm),根据每单位面积的通液量进行评价,直到过滤器堵塞为止。

[0091] 评价标准如下。

[0092] ◎: $\geq 1\text{g/cm}^2$

[0093] ○: 0.5g/cm^2 以上且小于 1.0g/cm^2

[0094] △: 0.3g/cm^2 以上且小于 0.5g/cm^2

[0095] ×: $< 0.3\text{g/cm}^2$

[0096] (7) 树脂组合物的注入性

[0097] 在具有 $20\mu\text{m}$ 间隙的玻璃板之间注入树脂组合物,用填充25mm所需的时间进行评价。

[0098] 评价标准如下。

[0099] ◎: 在200秒以内

[0100] ○: 大于200秒且在400秒以内

[0101] △: 大于400秒且在600秒以内

[0102] ×: 大于600秒

[0103] (8) 树脂成型物的介电常数(Dk)及介电耗损角正切(Df)

[0104] 使用网络分析仪(ANRITSU公司制造,MS46122B)和同轴谐振器,在9.4GHz下测量 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的板状成型体(树脂成型物)的介电常数(Dk)和介质损耗角正切(Df)。与未添加粉体(填充物)的树脂成型物的比较用下式进行,并按以下标准进行评价。

[0105] 介电常数(Dk)的降低率(%) = (未添加粉体的介电常数 - 添加有粉体的介电常数) / 未添加粉体的介电常数 $\times 100$

[0106] ○:降低率>0

[0107] △:降低率=0

[0108] ×:降低率<0

[0109] 介电损耗角正切(Df)的降低率(%)=(未添加粉体的介电损耗角正切—添加有粉体的介电损耗角正切)/未添加粉体的介电损耗角正切×100

[0110] ◎:降低率50%以上

[0111] ○:降低率30%以上且小于50%

[0112] △:降低率20%以上且小于30%

[0113] ×:降低率小于20%

[0114] [实施例2]

[0115] 在第二分级工序中,使用日清エンジニアリング公司制造的Aerofine Classifier进行干式离心(半自由旋涡)进行分级处理。调整叶片角度等,以使通过分级回收的颗粒中所含的微小颗粒在1体积%以下。除此以外与实施例1相同。

[0116] [实施例3]

[0117] 在第二分级工序中,使用佐竹化学机械工业公司制造的アイクラシファイア进行湿式离心分级处理。进行分级以使回收的颗粒中所含的微小颗粒在1体积%以下、粗颗粒在1体积%以下。除此以外与实施例1相同。

[0118] [实施例4]

[0119] 第一分级工序、第二分级工序都使用日清エンジニアリング公司制造的Aerofine Classifier进行干式离心(半自由旋涡)进行分级处理。首先,调整叶片角度等进行分级,以使回收的颗粒中所含的微小颗粒在10体积%以下,然后,进行分级以将粗颗粒调整在1体积%以下。除此以外与实施例1相同。

[0120] [实施例5]

[0121] 第一分级工序、第二分级工序都使用佐竹化学机械工业公司制造的アイクラシファイア进行湿式离心分级处理。首先,进行分级以使回收的颗粒中所含的微小颗粒在5体积%以下,然后,进行分级以使粗颗粒在1体积%以下。除此以外与实施例1同样的方式进行。

[0122] [比较例1]

[0123] 将碱除去处理的浸渍搅拌时间变更为1.5小时,不设置分级工序。除此以外与实施例1相同。

[0124] [比较例2]

[0125] 在第一工序中,将喷雾干燥器的入口温度设为250℃,碱除去处理的浸渍搅拌时间设为1.5小时,不设置分级工序。除此以外与实施例1相同。

[0126] [比较例3]

[0127] 在分级工序中,使用本公司制造的旋风器,使粉体输送线的流速以5m/s进行,回收被旋风器捕获的颗粒。除此以外与实施例1相同。

[0128]

[表 1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3
	干燥工序后	干燥工序后	干燥工序后	干燥工序后	干燥工序后	—	—	—
一阶段	离心分级 (自由旋涡)	离心分级 (自由旋涡)	离心分级 (自由旋涡)	离心分级 (半自由旋 涡)	离心分级 (湿式)	—	—	惯性分级
二阶段	惯性分级	离心分级 (半自由旋 涡)	离心分级 (湿式)	离心分级 (半自由旋 涡)	离心分级 (湿式)	—	—	—
	摩尔比	←	←	←	←	←	←	←
	SiO ₂ /Na ₂ O	3.2	←	←	←	←	←	←
喷雾造粒工序	SiO ₂ 浓度	24	←	←	←	←	←	←
	入口温度	400	←	←	←	←	←	400
	出口温度	150	←	←	←	←	←	150
	酸的种类	—	←	←	←	←	←	←
中和·清洗工序	Ma/Msp	3.3	←	←	←	←	←	←
	浓度	10	←	←	←	←	←	←
	时间	15	15	15	15	1.5	1.5	15
	温度	120	←	←	←	←	←	←
干燥工序	时间	24	←	←	←	←	←	←
烧制工序(筛)	筛上残留成分	少	少	少	少	多	多	多
	平均粒径(D50)	5.9	4.2	3.3	2.2	2.5	6.6	9.7
	最大粒径(D100)	18.6	16.4	11.1	7.5	7.6	51.7	35.1
	CV值	41	51	44	41	37	92	48
粉体物理性质	微小颗粒量 (小于1.0μm)	0.0	0.8	1.0	9.4	3.1	14.4	0.6
	粗颗粒量 (大于8.0μm)	10.5	3.8	0.1	0.0	0.0	31.6	48.2
	Na残留量	74	74	74	74	74	371	74

[0129]

颗粒密度	g/cm ³	1.3	1.5	1.6	1.9	1.8	1.3	2.2	1.1
空隙率	%	41	32	27	14	18	41	0	50
介电常数 (Dk)	—	2.2	2.2	2.3	2.5	2.5	2.2	3.5	2.0
介电损耗角正切 (Df)	—	3.0E-04	3.0E-04	4.0E-04	5.0E-04	5.0E-04	1.0E-03	2.0E-03	1.0E-04
漂浮颗粒	质量%	10.3	8.6	2.7	1.0	2.2	11.6	0.0	22.0
悬浮颗粒	质量%	0.6	1.0	0.9	0.5	0.4	0.2	1.5	0.6
沉降颗粒	质量%	89.1	90.4	96.4	98.5	97.4	88.2	98.5	77.4
树脂组合物的物理性质	—	○	○	○	◎	◎	×	×	×
	—	△	△	○	◎	◎	×	×	×
树脂成型物的物理性质	—	○	○	○	○	○	×	× (实心)	× (破裂)
	—	○	○	○	○	○	×	× (实心)	× (破裂)

如表 1 所示，实施例所述的粉体以及添加有该粉体的树脂成型物的介电常数和介电损耗角正切低。此外，添加有实施例所述的粉体的树脂组合物的过滤性和注入性优异。