

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7671345号
(P7671345)

(45)発行日 令和7年5月1日(2025.5.1)

(24)登録日 令和7年4月22日(2025.4.22)

(51)国際特許分類	F I
C 0 1 G 23/047 (2006.01)	C 0 1 G 23/047
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 8 L 101/00
C 0 8 K 3/20 (2006.01)	C 0 8 K 3/20
C 0 8 K 3/013(2018.01)	C 0 8 K 3/013

請求項の数 8 (全14頁)

(21)出願番号	特願2023-523430(P2023-523430)	(73)特許権者	000003296 デンカ株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和4年5月18日(2022.5.18)	(74)代理人	110002077 園田・小林弁理士法人
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/020633	(72)発明者	岡部 拓人 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内
(87)国際公開番号	WO2022/249941	(72)発明者	深澤 元晴 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内
(87)国際公開日	令和4年12月1日(2022.12.1)	審査官	玉井 一輝
審査請求日	令和5年9月14日(2023.9.14)		
(31)優先権主張番号	特願2021-86673(P2021-86673)		
(32)優先日	令和3年5月24日(2021.5.24)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機酸化物粉末及びその製造方法、並びに樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機酸化物粉末であって、

前記無機酸化物粉末は、球状酸化チタン粉末と、アルミニウム酸化物粉末とを含み、
前記無機酸化物粉末中のアルミニウム量が $2.500 \sim 50,000$ 質量 ppm であり、
前記無機酸化物粉末の比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である、無機酸化物粉末。

【請求項2】

前記無機酸化物粉末の平均円形度が 0.80 以上である、請求項1に記載の無機酸化物粉末。

【請求項3】

前記無機酸化物粉末の平均粒子径が $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ である、請求項1または2に記載の無機酸化物粉末。

【請求項4】

前記球状酸化チタン粉末の割合が、前記無機酸化物粉末の総質量に対して、 90 質量%以上である、請求項1または2に記載の無機酸化物粉末。

【請求項5】

前記無機酸化物粉末が表面処理剤で表面処理されている、請求項1または2に記載の無機酸化物粉末。

【請求項6】

樹脂材料充填用である、請求項1または2に記載の無機酸化物粉末。

【請求項 7】

請求項 1 または 2 に記載の無機酸化物粉末と、
熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂から選択される少なくとも 1 つの樹脂材料とを含む、樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 または 2 に記載の無機酸化物粉末の製造方法であって、
粉末熔融法により酸化チタン粉末を球状化することと、
球状化された酸化チタン粉末に対して、アルミニウム源を添加することと、
アルミニウム源と球状酸化チタン粉末とを含む原料粉末を加熱処理すること、とを含む、無機酸化物粉末の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機酸化物粉末及びその製造方法、並びに前記無機酸化物粉末を含む樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、通信分野における情報通信量の増加に伴い、電子機器や通信機器等において高周波数帯の信号の活用が広がっている。一方、高周波数帯の信号を前記機器に適用することにより、回路信号の伝送損失が大きくなるという問題も生じている。そのため、高周波数帯用のデバイスに用いられる材料に関しては、低い誘電正接を有する材料が求められている。さらに、関連する電子材料や部材の高機能化に伴って、デバイスの更なる小型化も要求されている。通信機器は、その内部に組み込まれたアンテナ材料の比誘電率が高くなると、より一層の小型化を図ることができる。そのため、アンテナ材料等に用いられるセラミックスフィラー（無機酸化物のフィラー）に関しても、誘電率が高く、かつ誘電正接が低い材料が求められている（例えば、特許文献 1 等）。GHz 帯のセラミックス材料の誘電特性は、例えば、非特許文献 1 等に記載があるが、いずれも焼結された基板としての特性である。

20

【0003】

ところで、誘電率が比較的高く、汎用性の高いセラミックスフィラーとして、酸化チタン粉末が知られている。酸化チタン粉末は、一般に、気相法（例えば、特許文献 2）や、湿式法（例えば、特許文献 3）等により合成される。気相法では平均粒子径の小さな酸化チタン粉末が得られ、比表面積が大きくなりやすい。ところが、比表面積が大きいと、フィラー表面の水酸基や吸着水によって誘電正接が悪化する懸念がある。また、湿式法の場合は得られる酸化チタン粉末の含水率が高くなりやすく、やはり誘電正接が悪化しやすい。

30

【0004】

セラミックスフィラーは樹脂材料に充填して用いられることが多いため、樹脂材料への分散性を向上させて誘電特性を安定させる観点から、その形状はより球形に近いことが望まれる。比表面積を調整しやすく、かつ球形状の酸化チタン粉末が得られやすい合成法として、火炎熔融法や熱プラズマ法が知られている（例えば、特許文献 4、5）。しかしながら、これらの方法で得られた球状酸化チタン粉末は、誘電特性が安定しないという問題がある。

40

【0005】

【文献】特開 2021 - 27386 号公報

【文献】特開平 6 - 340423 号公報

【文献】特開 2005 - 53707 号公報

【文献】特許第 4155750 号

【文献】特開 2012 - 246203 号公報

【文献】International Materials Reviews vol.60
No.70 Supplementary data (2015)

50

【発明の概要】

【0006】

そこで本発明は、樹脂材料に充填した際に、高い誘電率と低い誘電正接とを同時に達成できる無機酸化物粉末及びその製造方法、並びに前記無機酸化物粉末を含む樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

本発明者らは鋭意検討した結果、驚くべきことに、球状酸化チタン粉末にアルミニウム酸化物粉末を組み合わせた無機酸化物粉末であり、かつ無機酸化物粉末中のアルミニウム量を一定の範囲とすることによって、樹脂材料に配合した際に、高い誘電率と低い誘電正接とを同時に達成できる無機酸化物粉末が見出され、本発明を完成させるに至った。

10

すなわち、本発明は以下の態様を有する。

[1] 球状酸化チタン粉末と、アルミニウム酸化物粉末とを含む、無機酸化物粉末であって、前記無機酸化物粉末中のアルミニウム量が20～50,000質量ppmである、無機酸化物粉末。

[2] 前記無機酸化物粉末の平均円形度が0.80以上である、[1]に記載の無機酸化物粉末。

[3] 前記無機酸化物粉末の平均粒子径が0.5～40μmである、[1]または[2]に記載の無機酸化物粉末。

[4] 前記無機酸化物粉末の比表面積が5m²/g以下である、[1]から[3]のいずれかに記載の無機酸化物粉末。

20

[5] 前記球状酸化チタン粉末の割合が、前記無機酸化物粉末の総質量に対して、90質量%以上である、[1]から[4]のいずれかに記載の無機酸化物粉末。

[6] 前記無機酸化物粉末が表面処理剤で表面処理されている、[1]から[5]のいずれかに記載の無機酸化物粉末。

[7] 樹脂材料充填用である、[1]から[6]のいずれかに記載の無機酸化物粉末。

[8] [1]から[7]のいずれかに記載の無機酸化物粉末と、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂から選択される少なくとも1つの樹脂材料とを含む、樹脂組成物。

[9] [1]から[7]のいずれかに記載の無機酸化物粉末の製造方法であって、粉末溶解法により酸化チタン粉末を球状化することと、球状化された酸化チタン粉末に対して、アルミニウム源を添加することと、アルミニウム源と球状酸化チタン粉末とを含む原料粉末を加熱処理すること、とを含む、無機酸化物粉末の製造方法。

30

【0008】

本発明によれば、樹脂材料に充填した際に、高い誘電率と低い誘電正接とを同時に達成できる無機酸化物粉末及びその製造方法、並びに前記無機酸化物粉末を含む樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の一実施形態を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」の記載は、「以上以下」を意味する。例えば、「3～15」とは、3以上15以下を意味する。

40

【0010】

[無機酸化物粉末]

本実施形態に係る無機酸化物粉末は、球状酸化チタン粉末と、アルミニウム酸化物粉末とを含む、無機酸化物粉末であって、前記無機酸化物粉末中のアルミニウム量が20～50,000質量ppmであることを特徴とする。本実施形態に係る無機酸化物粉末は、基板を構成する樹脂材料に充填した際に、高い誘電率と低い誘電正接とを同時に達成することができる。

【0011】

本実施形態に係る無機酸化物粉末中のアルミニウム量は、20～50,000質量pp

50

mであり、20～40,000質量ppmが好ましく、40～40,000質量ppmがより好ましく、400～40,000質量ppmがさらに好ましい。無機酸化物粉末中のアルミニウム量が20質量ppm以上であれば、誘電正接の低減効果が高くなる。また、無機酸化物粉末中のアルミニウム量が50,000質量ppm以下であれば、高い誘電率を達成することができる。なお、本明細書において、無機酸化物粉末中のアルミニウム量とは、JIS R9301-3-4及びJIS 0116の規格に沿って、以下の条件で測定することができる。

<無機酸化物粉末中のアルミニウム量の測定方法>

無機酸化物粉末0.1gをテフロン(登録商標)容器に入れ、6M硫酸を2mL加えて、テフロン容器を密栓後、230に調節した乾燥機内で16時間加熱する。放冷後、分解液を純水で10mLに定容し試験液とする。試験液は、必要に応じ希硫酸で希釈する。その後、測定サンプルをICP発光分光分析法(ICP分光分析装置:例えば、Agilent社製、商品名:5110VDV)にて分析し、無機酸化物粉末中のアルミニウム量を測定する。測定波長は396.152nmとする。なお、検量線は以下の標準液で作成する。

チタン(純度99.9%以上)6.0gを6M塩酸50mLで加温溶解した後、100mLに定容してチタン溶液を調製する。アルミニウム標準溶液(Al1000、富士フィルム和光純薬(株)製)を、0mg/L、0.1mg/L、1.0mg/L、及び10mg/Lになるように10mLのスピッチ管に分取し、6M硫酸2mLおよびチタン溶液1mLを加えて定容し検量線用標準液とする。

【0012】

本実施形態に係る無機酸化物粉末は、球状酸化チタン粉末と、アルミニウム酸化物粉末とを含む。無機酸化物粉末中の球状酸化チタン粉末の割合は、無機酸化物粉末の総質量に対して、90質量%以上であることが好ましく、90～99.998質量%であることがより好ましく、95～99.998質量%であることがさらに好ましい。球状酸化チタン粉末の割合が90質量%以上であれば、樹脂材料に充填した際に、高い誘電率及び低い誘電正接を同時に達成しやすくなる。なお、「球状酸化チタン粉末」とは、顕微鏡等で観察した際に、その投影図が球形に近い形状を有する酸化チタン粉末を意味する。また、球状酸化チタン粉末の平均円形度は、0.80以上であることが好ましく、0.90以上であることがより好ましい。球状酸化チタン粉末の平均円形度は、後述する、無機酸化物粉末と同じ方法で算出することができる。

【0013】

また、無機酸化物粉末中のアルミニウム酸化物粉末の割合は、無機酸化物粉末中のアルミニウム量が20～50,000質量ppmとなる範囲で任意に調整することができる。1つの実施形態において、無機酸化物粉末中のアルミニウム酸化物粉末の割合は、無機酸化物粉末の総質量に対して、10質量%以下であってもよく、5質量%以下であってもよい。なお、本明細書において「アルミニウム酸化物」とは、アルミニウムが酸化された、主としてアルミニウムと酸素とを含む組成物であり、その組成比は任意でよく、酸化アルミニウム(アルミナ)を含む組成物を指す。なお、アルミニウム酸化物は、単結晶、多結晶、又は非晶質であってもよく、あるいはそれらの混合であってもよい。

【0014】

本実施形態に係る無機酸化物粉末の平均円形度は0.80以上が好ましく、0.85以上がより好ましく、0.90以上がさらに好ましい。無機酸化物粉末の平均円形度が0.80以上であることにより、無機酸化物粉末を樹脂材料と混合した際に、樹脂材料への分散性が向上しやすく、誘電特性が安定しやすくなる。また、樹脂粘度が増加して流動性が低下することを防ぎやすく、加工性や充填性が悪化しにくい。さらに、比表面積が大きくなりすぎて誘電特性が低下するのを防ぎやすい。なお、「誘電特性が安定する」とは、樹脂組成物の誘電率や誘電正接の値の、測定箇所によるバラツキが小さいことを指す。また、「平均円形度」は、以下の方法で算出した値を指す。

(平均円形度)

10

20

30

40

50

無機酸化物粉末をカーボンテープで固定した後、オスミウムコーティングを行う。その後、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、製品名：JSM-7001F SHL）を用いて、倍率500～50,000倍で粉末を撮影し、画像解析装置（例えば、日本ローパー（株）製、製品名：Image-Pro Premier Ver. 9.3）を用いて、粉末を構成する粒子の投影面積（ S ）と投影周囲長（ L ）を算出してから、下記の式（1）より粒子の円形度を算出する。任意の200個の粒子について円形度を算出してその平均値を、無機酸化物粉末の平均円形度とする。

$$\text{円形度} = 4 \sqrt{S / L^2} \quad \dots (1)$$

【0015】

無機酸化物粉末の比表面積は $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が好ましく、 $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下がより好ましく、 $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下がさらに好ましい。無機酸化物粉末の比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であれば、より低い誘電正接を達成しやすい。なお、樹脂材料への充填性の観点から、無機酸化物粉末の比表面積の下限は、 $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上が好ましい。すなわち、本実施形態に係る無機酸化物粉末の比表面積は、 $0.1 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であってもよい。なお、無機酸化物粉末の比表面積は、BET一点法により、全自動比表面積測定装置を用いて測定した値を指す。

10

【0016】

無機酸化物粉末の平均粒子径は、 $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。無機酸化物粉末の平均粒子径が前記範囲内であれば、樹脂材料への充填性がより良好となりやすく、樹脂組成物の誘電率及び誘電正接の値を調整しやすくなる。なお、無機酸化物粉末の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定される、体積基準の累積粒度分布において、累積値が50%に相当する粒子径のことを指す。累積粒度分布は、横軸を粒子径（ μm ）、縦軸を累積値（%）とする分布曲線で表される。

20

【0017】

本実施形態に係る無機酸化物粉末に含まれる球状酸化チタン粉末は、結晶相としてルチル相を有するものが好ましい。ルチル相を有する球状酸化チタン粉末を含むことにより、得られる無機酸化物粉末がより高い誘電率を実現しやすくなる。ルチル相を有する球状酸化チタン粉末を含む場合、本実施形態に係る無機酸化物粉末中のルチル相を有する球状酸化チタン粉末の割合は、90質量%以上であってもよく、95質量%以上であってもよく、98質量%以上であってもよい。なお、「無機酸化物粉末中のルチル相を有する球状酸化チタン粉末の割合」とは、無機酸化物粉末に含まれる全結晶相（非晶質相を含む）に対する、ルチル相を有する球状酸化チタン粉末の割合を意味する。無機酸化物粉末中の結晶相の同定及び各結晶相の割合は、粉末X線回折測定/リートベルト解析により求めることができる。

30

【0018】

本実施形態に係る無機酸化物粉末は、表面処理剤で表面処理されていてもよい。表面処理剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等が挙げられる。これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。表面処理されることにより、樹脂材料への充填性がより良好となりやすい。表面処理剤で表面処理する場合、無機酸化物粉末の表面全体が改質処理されていてもよく、その表面の一部が改質処理されていてもよい。

40

【0019】

本実施形態に係る無機酸化物粉末には、球状酸化チタン粉末と、アルミニウム酸化物粉末以外のその他の無機酸化物粉末が含まれていてもよい。その他の無機酸化物粉末としては、例えば、シリカ粉末、酸化マグネシウム粉末、酸化ジルコニウム粉末、チタン酸ストロンチウム粉末、チタン酸バリウム粉末等が挙げられる。その他の無機酸化物粉末の割合は、本実施形態に係る無機酸化物粉末の総質量に対して、5質量%以下であることが好ましい。なお、高い誘電率と低い誘電正接とを同時に達成できる無機酸化物粉末が得られやすくなる点から、本実施形態に係る無機酸化物粉末は、実質的に、球状酸化チタン粉末と

50

アルミニウム酸化物粉末のみから構成されていることが好ましい。すなわち、本実施形態に係る無機酸化物粉末中のその他の無機酸化物粉末の割合は、0.1質量%未満であることが好ましい。

また、本実施形態に係る無機酸化物粉末は、比表面積、平均粒子径等の異なる無機酸化物粉末同士の混合物であってもよい。

【0020】

[無機酸化物粉末の製造方法]

次に、本実施形態に係る無機酸化物粉末の製造方法について説明する。

本実施形態に係る無機酸化物粉末は、粉末熔融法により酸化チタン粉末を球状化することと(工程(i))、球状化された酸化チタン粉末に対して、アルミニウム源を添加することと(工程(ii))、アルミニウム源と球状酸化チタン粉末とを含む原料粉末を加熱処理すること(工程(iii))、とを含む。このような製造方法により、球状酸化チタン粉末と、アルミニウム酸化物粉末とを含み、かつ無機酸化物粉末中のアルミニウム量が20~50,000質量ppmである無機酸化物粉末を得ることができる。

【0021】

<工程(i)>

本実施形態に係る無機酸化物粉末の製造方法は、粉末熔融法により酸化チタン粉末を球状化することを含む(以下、「球状化工程」と記載する)。

原料の酸化チタン粉末(以下、単に「酸化チタン粉末」と記載する)としては、平均粒子径が0.5~40 μm の酸化チタン粉末を用いることが好ましい。また、酸化チタン粉末の平均円形度は特に限定されない。このような酸化チタン粉末であれば、後に原料粉末(球状酸化チタン粉末とアルミニウム源を含む粉末)を加熱処理する工程において、より容易に水分量を低減することができる。そのため、酸化チタン粉末としては、前述の平均粒子径を有するものであれば、湿式法で得られたものや、微粒の酸化チタン粉末を造粒したものを原料として用いてもよい。なお、酸化チタン粉末の平均粒子径は前述の無機酸化物粉末と同様の方法で算出することができる。

【0022】

酸化チタン粉末は、誘電正接の低減及び電子材料の信頼性の観点から、Li、Na及びK等のアルカリ金属やFe等の金属元素の不純物、Cl⁻、Br⁻等の陰イオンの含有量が少ないことが好ましい。具体的には、原料の酸化チタン粉末中の、これら不純物及び陰イオンの合計量が、0.01質量%以下であることが好ましい。

また、酸化チタン粉末にはアルミニウムが含まれていてもよい。アルミニウムを含む酸化チタン粉末を用いる場合、次の工程(ii)において、無機酸化物粉末中のアルミニウム量が20~50,000質量ppmとなるように、アルミニウム源の添加量を調整することが好ましい。すなわち、本実施形態に係る無機酸化物粉末中のアルミニウム量は、原料の酸化チタン粉末に由来するアルミニウム量と、後述の工程(ii)で添加するアルミニウム源に由来するアルミニウム量との合計量であってもよい。

【0023】

工程(i)は粉末熔融法により酸化チタン粉末を球状化する工程である。粉末熔融法とは、酸化チタン粉末を融点以上の高温条件、例えば、火炎、プラズマ、電気炉、ガス炉内等に導入して球状化させる方法であり、例えば、特許文献4、5に記載されているような方法を採用できる。熔融雰囲気は特に限定されないが、酸化チタン粉末の還元を防ぎやすい観点から、酸素分圧が高い環境で球状化することが望ましく、例えば、LPG/O₂ガスを用いた火炎中にて球状化することができる。

【0024】

球状化工程後の酸化チタン粉末(球状酸化チタン粉末)の平均円形度は0.80以上であることが好ましく、0.90以上であることがより好ましい。また、球状酸化チタン粉末の平均粒子径は0.5~40 μm であってもよく、1~30 μm であってもよい。

【0025】

<工程(ii)>

10

20

30

40

50

次に、球状酸化チタン粉末に対して、アルミニウム源を添加する。アルミニウム源を添加する工程は、製造時に不可避免的にアルミニウムを混入させることであってもよく、アルミニウム化合物を添加する工程であってもよい。なお、「不可避免的に混入されるアルミニウム」とは、原料の酸化チタン粉末に含まれるアルミニウム源を指す。酸化チタン粉末にアルミニウムが含まれる場合、最終的に得られる無機酸化物粉末中のアルミニウム量が20～50,000質量ppmとなるように、アルミニウム源の添加量を調整することが好ましい。

【0026】

アルミニウム源としてアルミニウム化合物を添加する場合、例えば、アルミナ、水酸化アルミニウム、ペーライト、酢酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、金属アルミニウム等を用いることができる。また、これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。このうち、不純物量低減の観点から、アルミナ、水酸化アルミニウム、ペーライトを用いることが好ましい。

10

アルミニウム化合物の比表面積(BET)としては、反応の均一性の観点から、5m²/g以上であることが好ましい。1つの実施形態においては、アルミニウム化合物として、比表面積が5～120m²/gのアルミナ微粉末を用いることがより好ましい。

また、アルミニウム源の添加方法としては、水やアルコール等の溶媒に溶解する粉末、例えば、Al(CH₃COO)₃(酢酸アルミニウム)、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム化合物を用いる場合は、水やアルコール等の溶媒に溶解させた状態で添加しても良いが、量産性・コストの観点から、粉末状態で添加する方法が好ましい。

20

【0027】

無機酸化物粉末中のアルミニウム量が20～50,000質量ppmとなるように、アルミニウム化合物を添加した後、ボールミル、各種ミキサー等を用いて球状酸化チタン粉末とアルミニウム化合物とを均一に混合することが好ましい。なお、量産性やコストの観点から、乾式で混合することが好ましい。

【0028】

<工程(iii)>

次に、アルミニウム源と球状酸化チタン粉末とを含む原料粉末を加熱処理する。加熱温度としては、700～1300が好ましく、800～1100がより好ましい。このような加熱温度で、原料粉末を加熱処理することによって、高い誘電率と、低い誘電正接とを同時に達成できる、無機酸化物粉末が得られやすくなる。また、樹脂材料への分散性により優れる無機酸化物粉末が得られやすくなる。

30

加熱装置としては、前述の工程(i)と同じものを用いることができる。また、工程(iii)は、大気中で行われることが好ましい。また加熱時間は、1～24時間が好ましく、1～12時間がより好ましい。加熱時間が1～24時間であれば、生産性が良好となりやすく、また誘電特性も安定しやすい。

【0029】

前述の工程(i)～(iii)により、本実施形態に係る無機酸化物粉末を得ることができる。なお、工程(iii)の後、得られる無機酸化物粉末は凝集体となっていることがある。よって、必要に応じて、解砕処理を行ってもよい。解砕方法としては特に限定されないが、例えば、メノウ乳鉢、ボールミル、振動ミル、ジェットミル、湿式ジェットミル等により解砕する方法を採用できる。解砕は乾式で行われてもよいが、水又はアルコール等の液体と混合して湿式で行われてもよい。湿式による解砕では、解砕後に乾燥することで、無機酸化物粉末を得ることができる。また、乾燥方法は特に限定されないが、例えば加熱乾燥、真空乾燥、凍結乾燥、超臨界二酸化炭素乾燥等が挙げられる。

40

【0030】

また、本実施形態に係る無機酸化物粉末の製造方法は、所望の平均粒子径を有する無機酸化物粉末を得るために、無機酸化物粉末を分級する工程を含んでいてもよい。分級方法としては、例えば、篩により分級その他、液体サイクロン、風力分級等が挙げられる。

50

さらに、無機酸化物粉末を表面処理剤で表面処理する工程、無機酸化物粉末中の不純物（例えば、前述の陰イオン等）を低減するための洗浄工程等を含んでいてもよい。

【0031】

本実施形態に係る無機酸化物粉末に、比表面積や平均粒子径が異なる他の粉末、または組成や、同一組成で結晶相が異なる他の金属粉末等を配合あるいは混合して、無機酸化物粉末の混合粉末を得てもよい。混合粉末とすることにより、樹脂材料に配合した場合の誘電率、誘電正接、熱膨張係数、熱伝導率、充填率等をより容易に調整することができる。なお、前記「粉末」は、金属粉末、セラミックス粉末、樹脂粉末等の各種粉末であってもよく、例えば、非晶質シリカ粉末、結晶質シリカ粉末、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、チタン酸バリウム粉末、チタン酸ストロンチウム粉末、カーボンブラック粉末、アルミニウム粉末、シリコン粉末、ポリエチレン粉末、PTFE粉末等の各種粉末と混合しても良い。

10

【0032】

本実施形態に係る無機酸化物粉末は、上述の通り、基板等を構成する樹脂材料に充填した際に、高い誘電率と低い誘電正接とを同時に達成することができる。無機酸化物粉末の原料の酸化チタン粉末(Ti^{+4})は還元されやすく、 Ti^{3+} へと変化して結晶内に欠陥等を含みやすい。しかしながら、アルミニウム源を添加して、アルミニウム量を一定の範囲となるように調整することにより、その還元が抑制され、高い誘電率と、低い誘電正接とをより達成しやすくなると考えられる。

【0033】

[用途]

本実施形態に係る無機酸化物粉末は、樹脂材料に充填した際に、高い誘電率及び低い誘電正接を達成できる。そのため、樹脂材料用の充填材として好適に利用できる。

20

【0034】

[樹脂組成物]

本実施形態に係る樹脂組成物は、前述の無機酸化物粉末と、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂から選択される少なくとも1つの樹脂材料とを含む。

樹脂組成物中の無機酸化物粉末の含有量は特に限定されず、目的に応じて適宜調整し得る。例えば、高周波数用基板材料や、絶縁材料用途に用いる場合は、樹脂組成物の総質量に対して、5～80質量%の範囲で配合してもよく、より好ましくは5～70質量%の範囲である。

30

【0035】

<樹脂材料>

本実施形態に係る樹脂組成物は、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂から選択される少なくとも1つの樹脂材料を含む。より具体的には、例えば、ポリエチレン樹脂；ポリプロピレン樹脂；エポキシ樹脂；シリコン樹脂；フェノール樹脂；メラミン樹脂；ユリア樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；フッ素樹脂；ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂等のポリアミド系樹脂；ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂；ポリフェニレンスルフィド樹脂；全芳香族ポリエステル樹脂；ポリスルホン樹脂；液晶ポリマー樹脂；ポリエーテルスルホン樹脂；ポリカーボネート樹脂；マレイミド変性樹脂；ABS樹脂；AAS（アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン）樹脂；AES（アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ジエンゴム-スチレン）樹脂等が挙げられる。これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0036】

本実施形態に係る樹脂組成物を高周波数帯用基板材料や絶縁材料として用いる場合、本用途に用いられる公知の低誘電樹脂材料を採用できる。具体的には、低誘電樹脂材料としては、炭化水素系エラストマー樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、及び芳香族ポリエン系樹脂から選択される少なくとも1つの樹脂材料を用いることができる。このうち、炭化水素系エラストマー樹脂、またはポリフェニレンエーテル樹脂が好ましい。これら樹脂材

50

料の割合は、樹脂組成物の総質量に対して、20～95質量%が好ましく、30～95質量%がより好ましい。

【0037】

また、樹脂組成物中の樹脂材料と無機酸化物粉末の割合は、目的とする誘電率及び誘電正接等の誘電特性に応じて、適宜調整することができる。例えば、無機酸化物粉末100質量部に対して、10～10,000質量部の範囲で樹脂材料の量を調整することもできる。

【0038】

本実施形態に係る樹脂組成物には、本実施形態の効果を阻害しない範囲で、硬化剤、硬化促進剤、離型剤、カップリング剤、着色剤、難燃剤、イオン補足剤等を配合してもよい。

10

【0039】

<樹脂組成物の製造方法>

樹脂組成物の製造方法は、特に限定されず、各材料の所定量を攪拌、溶解、混合、分散させることにより製造することができる。これらの混合物の混合、攪拌、分散等の装置は特に限定されないが、攪拌、加熱装置を備えたライカイ機、3本ロールミル、ボールミル、プラネタリーミキサー等を用いることができる。またこれらの装置を適宜組み合わせて使用してもよい。

【0040】

上述の通り、本実施形態に係る無機酸化物粉末を含む樹脂組成物は、高い誘電率及び低い誘電正接を同時に達成することができる。また、本実施形態に係る無機酸化物粉末を含む樹脂組成物は、低粘度であるため流動性がよく、成形性にも優れている。

20

【実施例】

【0041】

以下、実施例を示して本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によって限定されるものではない。

【0042】

[実施例1]

酸化チタン粉末1（東邦チタニウム（株）製、製品名：HT0110、平均円形度0.78、平均粒子径5.9 μ m）を火炎溶融法で球状化することにより球状酸化チタン粉末を得た。得られた球状酸化チタン粉末の平均円形度は0.95であった。次に、最終的に得られる無機酸化物粉末中のアルミニウム量が40質量ppmとなるように、アルミニウム源（アルミナ微粉末（日本アエロジル（株）、製品名：AEROXIDE（登録商標）AluC））を球状酸化チタン粉末に添加した。その後、アルミナ微粉末と球状酸化チタン粉末とを含む原料粉末をアルミナ坩堝に入れて、大気雰囲気下、電気炉内温度900にて4時間加熱処理した。加熱処理後、炉内が200になるまで自然冷却してから粉末を回収し、乳鉢で解砕して無機酸化物粉末を得た。得られた無機酸化物粉末のアルミニウム量、平均円形度、平均粒子径、及び比表面積を以下の方法で測定した。結果を表1に示す。

30

【0043】

<アルミニウム量の測定方法>

JIS R9301-3-4及びJIS 0116に従って測定した。

無機酸化物粉末0.1gをテフロン容器に入れ、6M硫酸を2mL加えて、テフロン容器を密栓後、230に調節した定温乾燥機内で16時間加熱した。放冷後、分解液を純水で10mLに定容し試験液とした。試験液は、必要に応じ希硫酸で希釈した。その後、測定サンプルをICP発光分光分析法（ICP分光分析装置：Agilent社製、商品名：5110VDV）にて分析し、無機酸化物粉末中のアルミニウム含有量を測定した。測定波長は396.152nmとした。なお、検量線は以下の標準液で作成した。

40

チタン（純度99.9%以上）6.0gを6M塩酸50mLで加温溶解した後、100mLに定容してチタン溶液を調製した。アルミニウム標準溶液（Al1000、富士フィルム和光純薬（株）製）を、0mg/L、0.1mg/L、1.0mg/L、及び10m

50

g / L になるように 10 mL のスピッチ管に分取し、6 M 硫酸 2 mL およびチタン溶液 1 mL を加えて定容し検量線用標準液を作成した。

【0044】

< 平均円形度の測定方法 >

無機酸化物粉末をカーボンテープで試料台に固定した後、オスミウムコーティングを行った。その後、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、製品名：JSM-7001F SHL）で撮影した倍率 500 ~ 50,000 倍、解像度 1280 × 1024 ピクセルの画像をパソコンに取り込んだ。この画像を、画像解析装置（日本ローパー（株）製、製品名：Image-Pro Premier Ver. 9.3）を使用し、粉末を構成する粒子の投影面積（S）と投影周囲長（L）を算出してから、下記の式（1）より粒子の円形度を算出した。任意の 200 個の粒子について円形度を算出し、その平均値を無機酸化物粉末の平均円形度とした。

$$\text{円形度} = 4 \cdot S / L^2 \quad \dots (1)$$

【0045】

< 平均粒子径の測定方法 >

レーザー回折式粒度分布測定装置（ベックマンコールター社製、商品名：LS 13320）を用いて平均粒子径の測定を行った。まず、ガラスビーカーに 50 cm³ の純水と、無機酸化物粉末 0.1 g とを入れ、超音波ホモジナイザー（BRANSON 社製、商品名：SF X 250）で 1 分間、分散処理を行った。分散処理を行った無機酸化物粉末の分散液を、レーザー回折式粒度分布測定装置にスポイトで一滴ずつ添加し、所定量添加してから 30 秒後に測定を行った。レーザー回折式粒度分布測定装置内のセンサーで検出した無機酸化物粉末の回折 / 散乱光の光強度分布のデータから、粒度分布を計算した。平均粒子径は測定される粒子径の体積基準の累積粒度分布において、累積値が 50 % に相当する粒子径から算出した。

【0046】

< 比表面積の測定方法 >

測定用セルに無機酸化物粉末を 1 g 充填し、Mountech 社製 Macsorb H M model - 1201 全自動比表面積測定装置（BET 一点法）により比表面積を測定した。測定前の脱気条件は、200、10 分間とした。また、吸着ガスは窒素を用いた。

【0047】

また、得られた無機酸化物粉末中のルチル相の割合を以下の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

< 無機酸化物粉末中の結晶相の同定及び含有量の測定方法 >

測定装置として、試料水平型多目的 X 線回折装置（（株）リガク製、製品名：RINT-Ultima IV）を用い、以下の測定条件で無機酸化物粉末の X 線回折パターンを測定した。

X 線源：CuK

管電圧：40 kV

管電流：40 mA

スキャン速度：10.0 ° / min

2 スキャン範囲：10 ° ~ 80 °

また、結晶相の定量分析には、リートベルト法ソフトウェア（MDI 社製、製品名：統合粉末 X 線ソフトウェア Jade + 9.6）を使用した。なお、各種結晶相の割合（質量 %）は、X 線回折用標準試料である - アルミナ（内標準物質）（NIST 社製）を、その含有量が 50 質量 %（添加後の無機酸化物粉末試料の全量基準）となるように無機酸化物粉末に添加した試料を X 線回折測定し、リートベルト解析により算出した。

【0048】

得られた無機酸化物粉末を樹脂材料に充填した際の誘電特性を、以下の方法で評価した。

< 誘電特性（誘電率及び誘電正接）の評価 >

無機酸化物粉末の充填量が20体積%となるように、無機酸化物粉末とポリエチレン樹脂粉末（住友精化（株）製、商品名：フローセン（登録商標）UF-20S）とを計量し、振動式ミキサー（Resodyn社製）を用いて、加速度60G、処理時間2分で混合して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を、厚みが約0.3mmとなる量で直径3cmの金枠内に投入し、ナノインプリント装置（SCIVAX社製、商品名：X-300）にて、140、5分、30,000Nの条件でシート化した。得られたシートを1.5cm×1.5cmサイズに切り出して評価サンプルを得た。

次に、36GHzの空洞共振器（サムテック（株）製）をベクトルネットワークアナライザ（キーサイトテクノロジー社製、製品名：85107）に接続し、評価サンプルを空洞共振器に設けられた直径10mmの穴を塞ぐように配置して、共振周波数（ f_0 ）、無負荷Q値（ Q_u ）を測定した。1回測定するごとに評価サンプルを60度回転させて、同様の測定を5回繰り返した。得られた f_0 、 Q_u の値の平均値を測定値として、解析ソフト（サムテック（株）製ソフトウェア）を用いて、 f_0 より誘電率を、 Q_u より誘電正接（ $\tan \delta$ ）を算出した。なお、測定温度20、湿度60%RHの条件で測定を行った。得られた誘電率及び誘電正接の値を以下の評価基準で評価した。結果を表1に示す。（評価基準）

< 誘電率 >

- 3点：誘電率が4.8以上
- 2点：誘電率が4.5以上、4.8未満
- 1点：誘電率が4.4以上、4.5未満
- 0点；誘電率が4.4未満

< 誘電正接 >

- 3点：誘電正接が 4.6×10^{-4} 以下
- 2点：誘電正接が 4.6×10^{-4} 超、 5.1×10^{-4} 未満
- 1点：誘電正接が 5.1×10^{-4} 以上、 5.6×10^{-4} 未満
- 0点；誘電正接が 5.6×10^{-4} 以上

< 総合評価 >

誘電率及び誘電正接の点数を合計し、以下の基準に沿って誘電特性を評価した。

- 優：誘電率及び誘電正接の点数が共に3点である（合計点が6点）。
- 良：誘電率又は誘電正接の一方が3点であり、他方が2点である（合計点が5点）。
- 可：誘電率及び誘電正接の点数が共に2点である（合計点が4点）。
- 不可：誘電率または誘電正接の一方の点数が2点未満である（合計点が4点以下）。

【0049】

[実施例2～7、及び比較例1～3]

表1に示す組成、または製造条件で無機酸化物粉末を調製した。なお、比較例2～3は、工程(i)を行わずに無機酸化物粉末を調製した例である。各例の無機酸化物粉末について、実施例1と同様の方法で、アルミニウム量、平均円形度、平均粒子径、比表面積、ルチル相の割合及び誘電特性を評価した。結果を表1に示す。

【0050】

[実施例8]

実施例1で得られた無機酸化物粉末100質量部に対して、表面処理剤として、ヘキサメチルジシラザン（信越シリコン（株）製、商品名：KBM-1003）を1質量部添加した。その後、振動式ミキサー（Resodyn社製、製品名：LabRAM II）にて、加速度60Gで2分間混合処理した後、混合粉末真空乾燥機にて、120、-133Pa未満の環境下で24時間乾燥させて、表面処理された無機酸化物粉末を得た。得られた無機酸化物粉末について、実施例1と同様の方法で、アルミニウム量、平均円形度、平均粒子径、比表面積、ルチル相の割合及び誘電特性を評価した。結果を表1に示す。

【0051】

なお、実施例及び比較例で用いた原料は以下のとおりである。

< 原料酸化チタン粉末 >

10

20

30

40

50

酸化チタン粉末1：東邦チタニウム（株）製、製品名：HT0110、平均円形度0.78、平均粒子径5.9 μm。

酸化チタン粉末2：東邦チタニウム（株）製、製品名：HT0514、平均円形度0.72、平均粒子径0.4 μm。

<アルミニウム源>

アルミナ：アルミナ微粉末（日本アエロジル（株）、製品名：AEROXIDE Al₂O₃、比表面積：100 m²/g）。

【0052】

【表1】

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		比較例1		比較例2		比較例3		
	400	2,500	0.94	4.2	0.92	3.8	0.88	5.1	0.96	1.1	3.9	0.96	4.2	0.94	4.4	2,500	60,000	0.90	5.8	0.78	5.9	0.72	
アルミニウム量 (質量ppm)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	
平均円形度	0.95	0.94	0.92	4.2	0.92	3.8	0.88	5.1	0.96	1.1	3.9	0.96	4.2	0.94	4.4	2,500	60,000	0.90	5.8	0.78	5.9	0.72	
平均粒子径 (μm)	4.2	4.2	3.8	4.2	3.8	3.8	5.1	5.1	1.1	1.1	3.9	4.2	4.2	4.4	4.4	2,500	60,000	0.90	5.8	0.78	5.9	0.4	
比表面積 (m ² /g)	1.0	1.0	1.2	1.0	1.2	1.1	1.1	1.1	2.6	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.9	1.9	6.3	
ルセル相の割合 (質量%)	100	100	96	100	100	92	92	100	100	100	100	72	100	100	100	89	89	89	89	97	97	99	
原料酸化チタン粉末 (-)	酸化チタン粉末1																						
球状化方法 (-)	火炎溶融																						
製造条件	アルミナ																						
工程(i)	アルミナ																						
工程(ii)	アルミナ																						
工程(iii)	アルミナ																						
その他	アルミナ																						
樹脂組成物の誘電率	900	1,000	1,000	900	800	800	1,000	800	900	900	800	800	900	800	900	900	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	無
誘電率の評価結果	4	4	4	4	8	8	4	4	4	4	4	4	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	無
表面処理の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有	無	無	無	無	無	無	無
樹脂組成物の誘電率	4.8	4.9	4.7	4.8	4.8	4.6	4.6	4.8	4.7	4.7	4.6	4.6	4.6	4.8	4.8	4.4	4.4	4.4	4.4	5.4	5.4	5.1	
誘電率の評価結果	3	3	2	3	3	2	2	3	2	2	2	2	2	3	3	1	1	1	1	3	3	3	
樹脂組成物の誘電正接	4.5 × 10 ⁻⁴	4.3 × 10 ⁻⁴	4.2 × 10 ⁻⁴	4.2 × 10 ⁻⁴	4.4 × 10 ⁻⁴	4.4 × 10 ⁻⁴	4.4 × 10 ⁻⁴	4.4 × 10 ⁻⁴	4.6 × 10 ⁻⁴	4.6 × 10 ⁻⁴	4.6 × 10 ⁻⁴	4.8 × 10 ⁻⁴	4.8 × 10 ⁻⁴	4.2 × 10 ⁻⁴	4.2 × 10 ⁻⁴	4.7 × 10 ⁻⁴	4.7 × 10 ⁻⁴	4.7 × 10 ⁻⁴	4.7 × 10 ⁻⁴	8.2 × 10 ⁻⁴	8.2 × 10 ⁻⁴	8.8 × 10 ⁻⁴	
誘電正接の評価結果	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	3	2	2	2	2	0	0	0	
総合評価	優	優	良	良	良	良	良	優	優	良	良	可	可	優	優	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可	

10

20

30

40

【0053】

50

表 1 に示す通り、本発明の構成を満たす実施例 1 ~ 8 の無機酸化物粉末は誘電率が高く、かつ誘電正接の低い樹脂組成物を得ることができた。一方で、本発明の構成を満たさない比較例 1 ~ 3 では、得られた樹脂組成物の誘電率又は誘電正接のいずれかの値が劣っていた。以上の結果より、本発明に係る無機酸化物粉末は、樹脂材料に充填した際に、高い誘電率及び低い誘電正接を同時に達成できることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0054】

本実施形態に係る無機酸化物粉末は、樹脂材料に充填した際に、高い誘電率と低い誘電正接とを同時に達成できる。そのため、本実施形態に係る無機酸化物粉末は、樹脂材料用の充填材として好適に用いることができる。また、本実施形態に係る無機酸化物粉末を含む樹脂組成物は、高周波数用基板材料や絶縁材料用途等として、産業上の利用可能性を有している。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 中国特許出願公開第112678867(CN,A)
特開2006-126468(JP,A)
特開2003-277057(JP,A)
中国特許出願公開第107055606(CN,A)
国際公開第2004/052786(WO,A1)
特開2012-246203(JP,A)
国際公開第2020/175159(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| C01G | 23/047 |
| C08L | 101/00 |
| C08K | 3/20 |
| C08K | 3/013 |
| H01B | 3/12 |