(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118382601 A
(43)申请公布日 2024.07.23

(21)申请号 202180104966.8
(22)申请日 2021.12.16
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/046624 2021.12.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/112281 JA 2023.06.22
(71)申请人 株式会社雅都玛科技
地址 日本
(72)发明人 绪方康平 渡边友祐 富田亘孝
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 李书慧
(51)Int.Cl.
C01B 33/18(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
C08K 9/06(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)
C09C 1/28(2006.01)
H01L 23/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

电子材料用填料及其制造方法、电子材料用浆料和电子材料用树脂组合物

(57)摘要

本发明应解决的课题在于提供一种电特性优异的电子材料用填料。本发明的电子材料用填料具有利用干式法制造的二氧化硅粒子材料，D50为0.2μm～7.0μm。进而，本发明的电子材料用填料的(BET比表面积)/(由D50算出的理论比表面积)为0.85～1.2(要件1)和/或D10/D50为0.55～0.75(要件2)。通过满足要件1和2中的至少一者，可以提高Df值等电特性。在此，BET比表面积是使用氮测定的值，D50是50质量%累积直径、即中值粒径，是指从粒径小的一侧起依次累积粒子质量时达到50质量%时的粒径。同样，D10是10质量%累积直径。

CN 118382601 A

1.一种电子材料用填料,具有利用干式法制成的二氧化硅粒子材料,

D50为0.2μm～7.0μm,

BET比表面积/由D50算出的理论比表面积为0.85～1.2,且D10/D50为0.55～0.75,

基于BET比表面积的每单位表面积即1m^{2}的从25℃加热至200℃时产生的水分量为90ppm以下,

基于BET比表面积的每单位表面积即1m^{2}的从200℃加热至550°时产生的水分量为150ppm以下。

2.一种电子材料用填料,具有利用干式法制成的二氧化硅粒子材料,

D50为0.2μm～7.0μm,

BET比表面积/由D50算出的理论比表面积为0.85～1.2,或者D10/D50为0.55～0.75。

3.根据权利要求2所述的电子材料用填料,其中,

基于BET比表面积的每单位表面积即1m^{2}的从25℃加热至200℃时生成的水分量为90ppm以下,

基于BET比表面积的每单位表面积即1m^{2}的从200℃加热至550°时生成的水分量为150ppm以下。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的电子材料用填料,其中,所述电子材料为高频基板。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的电子材料用填料,其中,利用具有选自乙烯基、苯基、苯基氨基、碳原子数为四以上的烷基、甲基丙烯酰基和环氧基中的1种以上的官能团的硅烷化合物进行了表面处理。

6.一种电子材料用浆料,具有:权利要求1～5中任一项所述的电子材料用填料,以及对所述电子材料用填料进行分散的分散介质。

7.一种电子材料用树脂组合物,具有:权利要求1～5中任一项所述的电子材料用填料,以及对所述电子材料用填料进行分散的树脂材料。

8.一种电子材料用填料的制造方法,是制造权利要求1～5中任一项所述的电子材料用填料的方法,具有:

原料二氧化硅粒子材料制备工序,利用干式法制造原料二氧化硅粒子材料,以及

分级工序,从所述原料二氧化硅粒子材料中分离粒径大的级分;

所述分级工序具有:

将所述原料二氧化硅粒子材料在分散于气体中的状态下进行离心分级的工序、或者在分散于分散介质中后利用沉降速度之差进行分离的沉降分级工序。

9.根据权利要求8所述的电子材料用填料的制造方法,其中,在所述分级工序后具有干燥工序。

电子材料用填料及其制造方法、电子材料用浆料和电子材料用树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及电子材料用填料及其制造方法、电子材料用浆料和电子材料用树脂组合物。

背景技术

[0002] 已经采用由金属氧化物粒子材料构成的电子材料用填料作为半导体装置的密封材料、基板材料、以及其它电子材料,,特别是已知有使电子材料用填料分散在树脂材料中的树脂组合物(专利文献1、2等)。

[0003] 然而,在专利文献2中公开了如下内容:将使金属氧化物粒子材料分散在树脂材料中的树脂组合物应用于电子材料时,通过对于分散的金属氧化物粒子材料使其物理吸附水的量为50ppm以下而使压力锅试验的结果变好。应予说明,二氧化硅如果加热超过200℃则表面OH基(结合水)开始被除去(例如参照非专利文献1),因此,二氧化硅的物理吸附水通过加热至200℃来测定。

[0004] 在此,专利文献2公开的发明中,根据技术方案1中粒径规定为20～100μm,估计处理粒径较大的粒子。近年来的电子材料用填料伴随着半导体元件结构、电路的微细化,粒径从亚微米变小至纳米级。物理吸附的水分量与粒子材料的表面积成正比地变大,因此,如果粒径变小,则表面积也变大,物理吸附水的量也变大。例如,在粒径从亚微米变成纳米级的粒子材料中,与专利文献2中规定的“使水分量为50ppm以下”等同的水分量变为几十倍而成为大于1000ppm这样的量。即使为了以该程度的水分量为目标来减少水分量而进行加热,也无法期待将含有的水分(结合水等)减少至能够实现电特性提高的程度,得不到充分的电特性。特别是即便减少物理吸附水的量,随后空气中的水分也会迅速地再结合。

[0005] 因此,在专利文献3中公开了一种电子材料用填料,由通过组合特定的表面处理和其它构成而减少了水分含量的二氧化硅粒子材料构成。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开昭58－138740号公报

[0009] 专利文献2:日本特开昭60－199020号公报(权利要求1、2等)

[0010] 专利文献3:日本特开2020－097498号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:粉粒体的表面化学和附着现象,近沢正敏,武井孝,日本海水学会杂志,1987年41卷4号p.168－180

发明内容

[0013] 然而,近年来对电子材料的要求从未停止,渴望具有比以往更高性能的材料。对专利文献3中提供的电子材料用填料也要求更高性能。

[0014] 本发明人等鉴于上述实际情况,所要解决的课题在于提供电特性优异的电子材料用填料及其制造方法、电子材料用浆料、电子材料用树脂组合物。

[0015] (1)解决上述课题的本发明的电子材料用填料具有利用干式法制造的二氧化硅粒子材料,D50为0.2μm～7.0μm。进而,本发明的电子材料用填料的(BET比表面积)/(由D50算出的理论比表面积)为0.85～1.2(要件1)和/或D10/D50为0.55～0.75(要件2)。

[0016] 通过满足上述要件1和2中的至少一者,可以提高Df值等电特性。在此,BET比表面积是使用氮测定的值,D50是50质量%累积直径、即中值粒径,是指从粒径小的一侧起依次累积粒子质量时达到50质量%时的粒径。同样,D10是10质量%累积直径。

[0017] (2)解决上述课题的本发明的电子材料用填料的制造方法是制造上述(1)的电子材料用填料的方法,具有利用干式法制造原料二氧化硅粒子材料的原料二氧化硅粒子材料制备工序和从上述原料二氧化硅粒子材料分离粒径大的级分的分级工序。

[0018] 在分级工序中,除去粒径小的粒子。粒径小的粒子与粒径大的粒子相比水分含量相对较多,因此可以通过调节粒度分布来减少水分含量,能够提高电特性。另外,粒径小的粒子相对于粒径大的粒子存在更多的硅烷醇基,因此可以通过调节粒度分布来提高电特性。

[0019] 本发明的电子材料用填料通过具有上述构成而使Df值等电特性优异。特别是可以通过本发明的电子材料用填料的制造方法而更适当地进行制造。

具体实施方式

[0020] 以下基于实施方式对本发明的电子材料用填料及其制造方法、电子材料用浆料以及电子材料用树脂组合物进行详细说明。

[0021] (电子材料用填料)

[0022] 本实施方式的电子材料用填料可以作为半导体等电子部件的密封材料、底部填充剂、基板材料、导热材料等材料使用。特别优选用于与高频(例如1GHz以上)用的电子部件相关的用途。例如,可以适当用于构成处理高频的电子设备的基板。另外,优选用作在后述的电子材料用浆料、电子材料用树脂组合物中使用的填料。

[0023] 本实施方式的电子材料用填料的D50为0.2μm～7.0μm。D50是通过LA750 500模式(堀场制作所)测定的值。作为D50,下限值优选为0.3μm、0.5μm、1.0μm,上限值优选为5.0μm、3.5μm、2.5μm。这些下限值和上限值可以任意组合。粒径可以通过激光散射法测定。二氧化硅粒子材料满足以下要件1和2中的至少一者,优选满足要件1和2这两者。

[0024] 要件1是(BET比表面积)/(由D50算出的理论比表面积)为0.85～1.2。比表面积的测定是通过利用氮的BET法而测定的值。由D50算出的理论比表面积是指假设二氧化硅粒子材料为球时由D50的值算出的表面积,具体而言,根据比表面积＝6/(D50×真比重)的式子而算出。

[0025] 对于(BET比表面积)/(由D50算出的理论比表面积),在说明书中有时适当地称为“比表面积系数”。比表面积系数的下限值可例示0.90、0.95,上限值可例示1.18、1.15、1.10,这些下限值和上限值可以任意组合。比表面积系数越接近1越好。

[0026] 在比表面积系数大于1时,可以通过除去小粒径的粒子来接近1,在小于1时,可以通过除去粗大粒子来接近1。

[0027] 对BET比表面积没有特别限定,但优选为0.3m^2/g～10m^2/g。作为比表面积的下限值,可例示0.7m^2/g,作为上限,可以例示1.5m^2/g、4.5m^2/g、8m^2/g。这些下限值和上限值可以任意组合。

[0028] 要件2是D10/D50为0.55～0.75,下限值为0.60、0.65,上限值为0.70,下限值和上限值可以任意组合。D10/D50的最大值为1,为了接近1,可以通过除去小粒径的粒子来实现。

[0029] 本实施方式的电子材料用填料是具有利用干式方法制造的二氧化硅粒子材料的粒子材料。可以是实心的,也可以是空心的,也可以是它们的混合物。粒子材料优选为球形。例如,球形度的下限值优选为0.9、0.95、0.98、0.99。

[0030] 电子材料用填料中含有的二氧化硅粒子材料的含量没有特别限定,含量的下限值可以例示50％、60％、70％、80％、90％、95％、100％。作为除了二氧化硅粒子材料以外可以含有的粒子材料,为氧化铝、氧化锆、二氧化钛等无机氧化物、氮化硼、氮化铝等无机氮化物、钛酸钡、钛酸钙、钛酸锶等、氟树脂等树脂材料,可以作为与二氧化硅粒子材料不同的粒子材料混合,也可以含有在二氧化硅粒子材料中。对于无机氧化物,可以采用它们、二氧化硅等的复合氧化物。

[0031] 干式法是指在不与水接触的情况下形成二氧化硅粒子材料的方法。作为具体的干式法,有通过将由金属硅构成的粉粒体在氧化气氛气体中燃烧、骤冷来制备二氧化硅粒子材料的VMC法、通过将由二氧化硅构成的粉粒体投入到火焰中使其熔融后进行骤冷而制成二氧化硅粒子材料的熔融法等。优选之后也不与水接触。在与水接触的情况下,优选通过加热来减少水分量。作为优选的水分量,进行后述。

[0032] VMC法、熔融法由于投入到火焰等高温气氛下进行燃烧、或者加热熔融时以后不与水接触,因而被视为干式的制造方法(本说明书中的干式法)。VMC法、熔融法都可以通过调节所投入的粉粒体的粒度分布、投入的量来控制所制备的二氧化硅粒子材料的粒度分布。例如,投入的粉粒体的粒径越小、投入的量越少,所制备的二氧化硅粒子材料的粒径也越小。

[0033] 应予说明,在VMC法、熔融法中,优选降低在投入作为原料的粉粒体的高温气氛中存在的水分量。例如,作为原料的粉粒体分散于任意的分散介质中进行输送,优选除去该分散介质中的水分。另外,优选除去VMC法中的氧化气氛气体、熔融法的高温气氛中含有的水分。水分的除去除了可以采用一般的除湿法(降低温度而将含有的水分凝结除去,利用干燥剂除去水分等)以外,也可以通过在原本含有的水分量较低时(利用根据季节、气候等而变化的空气)进行操作来实现。

[0034] 本实施方式的电子材料用填料中,优选以基于BET比表面积的每单位表面积计通过加热而产生的水分量在以下范围。首先,从25℃加热至200℃时产生的水分量(以下称为“产生水量200℃”)优选为90ppm/m^2以下,进一步优选为80ppm/m^2、60ppm/m^2以下。另外,从200℃加热至550℃时产生的水分量(以下称为“产生水量550℃”)优选为100ppm/m^2、150ppm/m^2以下,进一步优选为120ppm/m^2以下。

[0035] 产生水量200℃是伴随着从常温(25℃)升温到200℃而产生的水分量的百万分率除以基于BET比表面积的单位表面积而得的值。产生水量200℃中的水分量的百万分率利用卡尔费歇尔法测定伴随着从常温(25℃)升温到200℃而产生的水分的量,并以作为测定对象的电子材料用填料的质量为基准而算出。

[0036] 产生水量550℃是伴随着从200℃升温到550℃而产生的水分量的百万分率除以基于BET比表面积的单位表面积而得的值。产生水量550℃中的水分量的百万分率利用卡尔费歇尔法测定伴随着从200℃升温到550℃而产生的水分的量,并以作为测定对象的电子材料用填料的质量为基准而算出。

[0037] 本实施方式的电子材料用填料优选经表面处理。表面处理没有特别限定,优选利用具有选自乙烯基、苯基、苯基氨基、碳原子数为四以上的烷基、甲基丙烯酰基和环氧基中的1种以上的官能团的硅烷化合物进行表面处理。作为硅烷化合物的处理量,在后述的电子材料用填料的制造方法中说明,因而省略。

[0038] (电子材料用填料的制造方法)

[0039] 本实施方式的电子材料用填料的制造方法是可以适当地制造上述本实施方式的电子材料用填料的制造方法,具有原料二氧化硅粒子材料制备工序、分级工序和其它根据需要而采用的工序。

[0040] 原料二氧化硅粒子材料制备工序是利用干式法来制造原料二氧化硅粒子材料的工序。作为干式法,可以采用通过将含有金属硅的原料粒子材料投入到高温的氧化气氛下使金属硅氧化爆燃后进行骤冷而形成二氧化硅的所谓的VMC法、通过将由二氧化硅构成的原料粒子材料投入到二氧化硅的熔点以上的高温气氛下使其熔融后进行骤冷而形成二氧化硅的所谓的熔融法等。由作为VMC法的原料的金属硅、作为熔融法的原料的二氧化硅构成的原料粒子材料也可以含有除了金属硅、二氧化硅以外的材料。得到的原料二氧化硅粒子材料优选不与水分接触。不与水分接触意味着不与液体水接触,进而不暴露于进行凝露这样的条件的气氛下。

[0041] 分级工序是从原料二氧化硅粒子材料分离粒径大的级分的工序。分级工序可以采用从原料二氧化硅粒子材料取出粒径大的级分的方法、通过除去粒径小的级分而留下粒径大的级分的方法作为分级操作。分级操作可以在液体中、气体中的任意气氛下进行。重复分级操作直至达到所需的粒度分布。通过施加离心力等加速度,能够提高分级速度和精度。

[0042] 分级工序优选在不含水分的气氛下进行。在不含水分的气氛下进行分级工序时,优选具有通过加热工序而除去水分的水分除去工序。作为水分除去工序中的加热温度的下限值,可以例示200℃、550℃等,上限值为原料二氧化硅粒子材料不烧结的温度。是否烧结也根据加热时间而不同,在可以通过碎解而分离至一次粒子的情况下,可以判断为未烧结。

[0043] “不含水分的气氛”是指在液体中进行分级工序的情况下,该液体中含有的水分含量为1000ppm以下(优选500ppm以下)。

[0044] 对于可以具体作为分级工序而采用的方法,除了利用旋转流等流动进行分级的方法(气流分级法)、直接使用原料二氧化硅粒子材料通过筛子进行分级的方法、利用沉降速度之差进行分级的方法等一般的分级方法之外,也可以例示利用通过将原料二氧化硅粒子材料浸渍于碱溶液使其溶解而粒径小的粒子先溶解消失这一现象来选择性地除去粒径小的级分的方法。

[0045] 特别优选采用气流分级法。气流分级法是与水分接触的风险少、且在分级中与筛子等接触而杂质混入的风险也少的分级方法。

[0046] 另外,也可以采用将原料二氧化硅粒子材料分散于分散介质中后利用基于粒径大小的沉降速度之差来分离粒径大的级分的工序。具体而言,优选回收作为粒径大的级分的

沉降层。作为采用的分散介质,没有特别限定,可以单独或以混合物的形式采用水、有机溶剂。在采用有机溶剂的情况下,优选水分含量较少。作为有机溶剂中含有的水分含量的上限值,可以例示1000ppm、500ppm。选择有机溶剂的理由是为了防止水对原料二氧化硅粒子材料的吸湿。

[0047] 作为有机溶剂,优选容易通过干燥从二氧化硅粒子材料中除去的有机溶剂。作为有机溶剂,可以例示甲醇、乙醇、1—丙醇、2—丙醇、丁醇等醇类、丙酮、甲基异丁基酮、甲基乙基酮、二乙基酮等酮类。

[0048] 作为使原料二氧化硅粒子材料分散于分散介质中的浓度,没有特别限定,以整体的质量为基准,可以例示10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%。

[0049] 在使用液体进行分级的情况下,具有除去所使用的液体的工序(液体除去工序)。即便是气流分级法,也可以具有与液体除去工序类似的干燥工序。在使用有机溶剂作为液体的情况下,具备作为液体除去工序的有机溶剂除去工序。除去工序是从经分级的粒径大的级分中除去液体的工序。液体的具体除去方法没有特别限定,优选采用通过使液体蒸发来除去的干燥工序。

[0050] 干燥工序可以通过加热、输送干燥的气体、减压、或者组合这些操作来进行。由于粒子有时因干燥工序而凝聚,因此也可以在干燥工序后具有进行碎解的工序。在采用干燥工序作为上述水分除去工序的情况下,可以与水分除去工序同时进行。

[0051] 作为其它工序,可以具有表面处理工序。表面处理没有特别限定,优选利用具有选自乙烯基、苯基、苯基氨基、碳原子数为四以上的烷基、甲基丙烯酰基和环氧基中的1种以上的官能团的硅烷化合物进行表面处理。表面处理可以对干燥工序后的干燥状态的二氧化硅粒子材料进行,也可以在分级工序中的分散于有机溶剂的状态下进行。

[0052] 表面处理也可以分为2次以上进行。例如,通过在进行上述表面处理后利用有机硅氮烷进行表面处理,能够减少表面存在的OH基。由于存在于表面的OH基也与结合水有关,因此可以通过使有机硅氮烷与表面的OH基反应来减少结合水的量。在此,反应的有机硅氮烷没有特别限定,可以例示六甲基二硅氮烷。作为利用有机硅氮烷进行表面处理的量,优选为能够使存在于表面的OH基完全反应的量或过量。

[0053] 基于硅烷化合物的表面处理通过使硅烷化合物直接与二氧化硅粒子材料接触、或者使含有硅烷化合物的表面处理剂(例如将硅烷化合物溶解于溶剂的溶液)与二氧化硅粒子材料的表面接触来进行。

[0054] 作为硅烷化合物的处理量,将与表面处理前的电子材料用填料的表面存在的所有OH基反应的量设为100%,可以采用200%、150%、120%、100%、80%、50%等。这些下限值和上限值可以任意组合。

[0055] (电子材料用浆料)

[0056] 本实施方式的电子材料用浆料是将上述本实施方式的电子材料用填料分散于分散介质中而成的组合物。本实施方式的电子材料用浆料可以用于半导体基板材料等,特别优选用于高频基板材料。分散介质实质上不含有水分,特别是水分含量优选为1000ppm以下,更优选为500ppm以下。

[0057] 电子材料用浆料中的电子材料用填料与分散介质的混合比没有特别限定,优选电子材料用填料的含量尽可能多。应予说明,如果电子材料用填料的混合量变多,则存在粘度

变高的倾向,因此可以混合电子材料用填料直至达到考虑到处理性而允许的限度内的粘度。例如,(电子材料用填料):(分散介质)可以以质量比计为20:80～80:20左右进行混合。

[0058] 作为分散介质,没有特别限定,可举出有机硅油、甲基乙基酮、醇、已烷等有机溶剂、环氧树脂前体、聚酯前体、有机硅树脂前体等树脂前体等。

[0059] 电子材料用填料优选进行了表面处理。表面处理中优选导入能够提高与使用的分散介质、最终使用时电子材料用填料所接触的对象构件之间的亲和性这样的官能团。

[0060] (电子材料用树脂组合物)

[0061] 本实施方式的电子材料用树脂组合物是由上述电子材料用填料和分散该电子材料用填料的树脂材料构成的固化物。树脂材料的水分含量优选为1000ppm以下,更优选为500ppm以下。

[0062] 作为电子材料,优选应用于用于高频基板等高频用途的电子材料。本实施方式的电子材料用填料由于Df值低,因此即便用于流通高频这样的用途也能够减少损耗的产生。

[0063] 电子材料用树脂组合物中的电子材料用填料与树脂材料的混合比没有特别限定,优选电子材料用填料的含量尽可能多。例如,电子材料用填料:树脂材料可以以质量比计为10:90～90:10左右进行混合。

[0064] 作为树脂材料,没有特别限定,可举出热固性树脂(混合时,可以为固化前、固化后的任意状态)、热塑性树脂等一般的树脂材料,例如环氧树脂、三聚氰胺树脂、丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯、有机硅树脂、液晶聚合物(LCP)、聚酰亚胺、环状烯烃聚合物(COP)、聚苯醚(PPO)。树脂材料可以单独使用,或者可以将多种树脂材料混合(合金化等)使用。树脂材料的水分含量优选为1000ppm以下,更优选为500ppm以下。

[0065] 电子材料用填料优选进行了表面处理。表面处理中优选导入能够提高与使用的树脂材料之间的亲和性这样的官能团。

[0066] 可以进一步具有加热工序作为其它工序。加热工序是通过加热而除去电子材料用填料中含有的水分的工序。即便在利用干式法制造原料二氧化硅粒子材料的情况下,有时存在于气氛中的水分也会附着于原料二氧化硅粒子材料的表面,因此通过加热来减少水分含量。

[0067] 例如,通过在550℃左右、进而550℃以上加热,能够有效地降低产生水量550℃、产生水量200℃的值。加热工序在二氧化硅粒子材料在不熔融、不烧结的程度的温度下进行。可以在制造工序中的任何时间采用加热工序,特别优选与利用原料二氧化硅粒子材料制备工序制备二氧化硅粒子材料同时进行加热。

[0068] 作为具体的加热方法,有使用电热炉、燃气炉进行加热的方法。作为具体的装置,可举出回转窑、流化床炉、煅烧炉等。作为加热时的气氛,没有特别限定,例如可以采用氮·氩·干燥空气等作为加热气氛。

[0069] 实施例

[0070] 以下基于实施例对本发明的电子材料用填料及其制造方法进行详细说明。

[0071] (试样的制备)

[0072] ·试验例1、10(D10:1.7μm,D50:2.5μm)

[0073] 将利用VMC法制造的二氧化硅作为原料二氧化硅粒子材料(原料二氧化硅粒子材料制备工序)。原料二氧化硅粒子材料的D50为1.9μm,D10为1.0μm。将该原料二氧化硅粒子

材料通过气流分级来分级粒径大的级分。(分级工序)。使作为硅烷化合物的乙烯基三甲氧基硅烷与得到的粒径大的级分中含有的二氧化硅粒子材料反应(第1表面处理工序)。与六甲基二硅氮烷反应而制成本试验例的试验试样(第2表面处理工序)。该二氧化硅粒子材料的比表面积为1.1m^2/g。将不进行表面处理工序的试样作为试验例10的试验试样。

[0074] • 试验例2、3(D10:1.7μm,D50:2.5μm)

[0075] 使用苯基三甲氧基硅烷来代替乙烯基三甲氧基硅烷,除此之外,利用与试验例1同样的方法来制造电子材料用填料而作为试验例2的试验试样。使用N—苯基—3—氨基丙基三甲氧基硅烷来代替乙烯基三甲氧基硅烷,除此之外,利用与试验例1同样的方法来制造电子材料用填料并作为试验例2的试验试样。

[0076] • 试验例4、5、12(D10:0.4μm,D50:0.7μm)

[0077] 使用由VMC法制造、D50为0.5μm、D10为0.3μm的原料二氧化硅粒子材料,除此之外,与试验例1、2同样地制造电子材料用填料,分别作为试验例4(乙烯基三甲氧基硅烷)、试验例5(苯基三甲氧基硅烷)的试验试样。表面处理中使用的处理剂的量以单位表面积计为相同的量。将不进行表面处理工序的试样作为试验例12的试验试样。

[0078] • 试验例6、7、11(D10:1.4μm,D50:2.3μm)

[0079] 使用由VMC法制造、D50为2.0μm、D10为1.1μm的原料二氧化硅粒子材料,除此之外,与试验例1、2同样地制造电子材料用填料,分别作为试验例6(乙烯基三甲氧基硅烷)、试验例7(苯基三甲氧基硅烷)的试验试样。表面处理中使用的处理剂的量以单位表面积计为相同的量。将不进行表面处理工序的试样作为试验例11的试验试样。

[0080] • 试验例8、13(D10:2.7μm,D50:4.8μm)

[0081] 使用由熔融法制造、D50为4.4μm、D10为1.5μm的原料二氧化硅粒子材料,除此以外,与试验例1同样地制造电子材料用填料,作为试验例8的试验试样。表面处理中使用的处理剂的量以单位表面积计为相同的量。将不进行表面处理工序的试样作为试验例13的试验试样。

[0082] • 试验例9、14(D10:3.8μm,D50:7.0μm)

[0083] 使用由熔融法制造、D50为6.8μm、D10为2.4μm的原料二氧化硅粒子材料,除此之外,与试验例1同样地制造电子材料用填料,作为试验例9的试验试样。表面处理中使用的处理剂的量以单位表面积计为相同的量。将不进行表面处理工序的试样作为试验例14的试验试样。

[0084] • 试验例15(D10:1.3μm,D50:2.2μm)

[0085] 使用由VMC法制造、D50为1.9μm、D10为1.0μm的原料二氧化硅粒子材料,使用水进行分级,以及不进行表面处理,除此之外,与试验例1同样地制造电子材料用填料,作为试验例15的试验试样。通过将其分散于水进行分级而使水分量变高。

[0086] • 试验例16—20

[0087] 将由VMC法制造、为表4所示的D50和D10的原料二氧化硅粒子材料直接作为各试验例的试验试样。D50和D10通过改变金属硅的投入量(气氛浓度)、金属硅的粒径来实现。对于试验例20,利用3—甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷进行表面处理。

[0088] • 试验例21(利用湿式法来制造原料二氧化硅粒子材料)

[0089] 通过在碱催化剂存在下对原硅酸四乙酯进行水解来合成原料二氧化硅粒子材料,

作为本试验例的试验试样。得到的原料二氧化硅粒子材料的D10为0.2μm,D50为0.4μm。

[0090] • 试验例22(水分存在下的表面处理工序)

[0091] 对于试验例12的试验试样,加入乙烯基三甲氧基硅烷水溶液,使其反应而进行表面处理工序,作为本试验例的试验试样。

[0092] • 试验例23、24(D10:1.7μm,D50:2.6μm)

[0093] 将利用VMC法制造的二氧化硅制成原料二氧化硅粒子材料(原料二氧化硅粒子材料制备工序)。原料二氧化硅粒子材料的D50为1.9μm,D10为1.0μm。将该原料二氧化硅粒子材料分散于有机溶剂中而制成原料浆。使原料浆静置一定时间,使粒径大的级分沉降。(分级工序)。将得到的粒径大的级分通过干燥工序除去有机溶剂而得到二氧化硅粒子材料(有机溶剂除去工序)。使作为硅烷化合物的乙烯基三甲氧基硅烷与该二氧化硅粒子材料反应(第1表面处理工序)。与六甲基二硅氮烷反应而制成试验例23的试验试样(第2表面处理工序)。该二氧化硅粒子材料的比表面积为1.1m^2/g。将不进行表面处理工序的试样作为试验例24的试验试样。

[0094] (试验)

[0095] 对于各试验例的试验试样,利用堀场制作所社制LA—750测定D10、D50,通过利用氮气的BET法来测定比表面积,利用卡尔费歇尔法来测定产生水量200℃和产生水量550℃并换算成每单位表面积,分别示于表中。

[0096] 由测定的D10、D50算出D10/D50的值,由测定的比表面积(实测值:SSA)和由D50算出的比表面积(计算值:ssa)算出SSA/ssa,分别示于表中。

[0097] 此外,对各试验例的试样测定1GHz下的介电损耗角正切(Df)。介电损耗角正切的测定依据JIS C 2138进行。具体而言,使用网络分析仪(Keysight公司制,E5071C)和空腔谐振器摄动法测定1GHz下的相对介电常数、介电损耗角正切。该测定依据ASTMD2520(JIS C2565)进行。

[0098]

表1

		试验例1	试验例2	试验例3	试验例4	试验例5	试验例6	试验例7	试验例8	试验例9
二氧化硅粒子材料制造工序		干式法	干式法	干式法	干式法	干式法	干式法	干式法	干式法	干式法
粒径/μm	D10	1.7	1.7	1.7	0.4	0.4	1.4	1.4	2.7	3.8
	D50	2.5	2.5	2.5	0.7	0.7	2.3	2.3	4.8	7.0
比表面积/m^2/g	实测值SSA	1.1	1.1	1.1	4.1	4.1	1.4	1.4	0.7	0.4
	计算值ssa	1.1	1.1	1.1	4.2	4.2	1.2	1.2	0.6	0.4
水分量/ppm	200℃	38	78	92	172	184	105	100	28	15
	550℃	106	115	138	142	124	152	119	68	55
第1表面处理		乙烯基	苯基	苯基氨基	乙烯基	苯基	乙烯基	苯基	乙烯基	乙烯基
第2表面处理		有	有	有	有	有	有	有	有	有
D10/D50		0.69	0.69	0.69	0.57	0.57	0.62	0.62	0.56	0.55
比表面积系数(SSA/ssa)		1.05	1.05	1.05	0.98	0.98	1.16	1.16	1.20	1.03
200℃水分/比表面积		34	69	82	42	45	76	72	42	38
550℃水分/比表面积		94	101	122	35	31	109	86	101	138
Df		0.0001	0.0001	0.0002	0.0003	0.0003	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001

[0099] 表2

[0100]

		试验例10	试验例11	试验例12	试验例13	试验例14
二氧化硅粒子材料制造工序		干式法	干式法	干式法	干式法	干式法
粒径/μm	D10	1.7	1.4	0.4	2.7	3.8
	D50	2.5	2.3	0.7	4.8	7.0
比表面积/m^2/g	实测值SSA	1.1	1.4	4.1	0.7	0.4
	计算值ssa	1.1	1.2	4.2	0.56	0.4
水分量/ppm	200℃	56	96	211	44	38
	550℃	93	103	126	88	62
第1表面处理		无	无	无	无	无
第2表面处理		无	无	无	无	无
D10/D50		0.69	0.62	0.57	0.56	0.55
比表面积系数(SSA/ssa)		1.05	1.16	0.98	1.20	1.03
200℃水分/比表面积		49	69	52	66	95
550℃水分/比表面积		83	74	31	131	155
Df		0.0008	0.0010	0.0011	0.0006	0.0004

[0101] 表3

[0102]

		试验例15	试验例16	试验例17	试验例18	试验例19	试验例20
二氧化硅粒子材料制造工序		干式法	干式法	干式法	干式法	干式法	干式法
粒径/μm	D10	1.3	1.0	0.7	0.5	0.3	0.3
	D50	2.2	1.9	1.4	1.2	0.5	0.5
比表面积/m^2/g	实测值SSA	1.4	1.7	3.5	4.5	6.1	6.5
	计算值ssa	1.2	1.4	1.9	2.3	5.1	5.2
水分量/ppm	200℃	334	220	283	367	302	156
	550℃	272	253	312	555	353	326
第1表面处理		无	无	无	无	无	甲基丙烯酰基
第2表面处理		无	无	无	无	无	有
D10/D50		0.59	0.53	0.50	0.42	0.47	0.51
比表面积系数(SSA/ssa)		1.10	1.21	1.87	1.93	1.22	1.25
200℃水分/比表面积		246	128	80	82	50	24
550℃水分/比表面积		221	147	89	125	58	50
Df		0.0023	0.0017	0.0019	0.0020	0.0014	0.0016

[0103] 表4

[0104]

		试验例21	试验例22	试验例23	试验例24
二氧化硅粒子材料制造工序		湿式法	干式法	干式法	干式法
粒径/μm	D10	0.2	0.4	1.7	1.7
	D50	0.4	0.7	2.6	2.6
比表面积/m^2/g	实测值SSA	10	6.35	1.1	1.1
	计算值ssa	7.76	3.74	1.1	1.1
水分量/ppm	200℃	3908	508	36	72
	550℃	2937	653	99	108
第1表面处理		无	湿式乙烯基	乙烯基	无
第2表面处理		无	无	有	无
D10/D50		0.48	0.48	0.67	0.67
比表面积系数(SSA/ssa)		1.3	1.7	1.05	1.05
200℃水分/比表面积		391	80	32	64
550℃水分/比表面积		294	103	88	96
Df		0.2492	0.0053	0.0001	0.0008

[0105] 由表可知,试验例1～14满足了要件1:比表面积系数(SSA/ssa)和要件2:D10/D50,与不满足要件1和要件2的试验例16～22相比,Df较小。应予说明,认为试验例15虽然满足了要件1和2,但由于产生水量200℃和产生水量550℃较多,因此与试验例15相比,试验例1～14的Df的值较小而优异。

[0106] 可知试验例1～14中,利用硅烷化合物进行表面处理的试验例1～8分别与D10、D50的值相同而对应的试验例10(对应于试验例1～3)、试验例11(对应于试验例6、7)、试验例12(对应于试验例4、5)、试验例13(对应于试验例8)相比,Df较小。因此,可知通过进行表面处理,Df变小。

[0107] 另外,作为硅烷化合物将具有乙烯基的化合物与具有苯基的化合物进行比较时Df值相同,因此可知两者都优异。应予说明,可知用具有乙烯基、苯基的硅烷化合物处理的试验例2、3与用具有苯基氨基的硅烷化合物处理的试验例3相比,Df较小,因此作为硅烷化合物,具有乙烯基、苯基的化合物优于具有苯基氨基的化合物。

[0108] 可知虽然试验例23和24进行了利用液体中的沉降速度之差的分级,但与采用气流分级法的试验例同样地满足了要件1和2,得到Df较小的试样。