



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201638008 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：104143191

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 22 日

(51)Int. Cl. : *C01B33/26 (2006.01)* *C04B35/19 (2006.01)*
H05K1/03 (2006.01) *H01L23/29 (2006.01)*

(30)優先權：2015/01/22 日本 2015-010654

(71)申請人：日產化學工業股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：加藤博和 KATO, HIROKAZU (JP)；伊左治忠之 ISAJI, TADAYUKI (JP)；鹿島吉
恭 KASHIMA, YOSHIYUKI (JP)；中島淳一 NAKAJIMA, JUN-ICHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

β -鋰霞石微粒子之製造方法

(57)摘要

提供一種可使用作為降低印刷配線基板或半導體密封材料之熱膨脹係數(CTE)的填充料的 β -鋰霞石微粒子之製造方法。

本發明之製造方法，其特徵係，將鋰原子、鋁原子、矽原子之莫耳比(Li:Al:Si)=1:1:1之含有水溶性鋰鹽、水溶性鋁鹽及膠態矽石之混合溶液，於50°C以上且未滿300°C的溫度氛圍下進行噴霧並乾燥，之後在大氣中以600~1300°C的溫度氛圍下進行燒成。

發明摘要

※申請案號：104143191

※申請日：104 年 12 月 22 日

※IPC 分類：

C01B33/26(2006.01)

C04B35/19(2006.01)

H05K1/03(2006.01)

H01L23/29(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

β -鋰霞石微粒子之製造方法

【中文】

提供一種可使用作為降低印刷配線基板或半導體密封材料之熱膨脹係數(CTE)的填充料的 β -鋰霞石微粒子之製造方法。

本發明之製造方法，其特徵係，將鋰原子、鋁原子、矽原子之莫耳比(Li：Al：Si)=1：1：1 之含有水溶性鋰鹽、水溶性鋁鹽及膠態矽石之混合溶液，於 50℃ 以上且未滿 300℃ 的溫度氛圍下進行噴霧並乾燥，之後在大氣中以 600～1300℃ 的溫度氛圍下進行燒成。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

β -鋰霞石微粒子之製造方法

【技術領域】

[0001] 本案發明為關於 β -鋰霞石微粒子之製造方法。

【先前技術】

[0002] 隨著電子機器之小型化，主要零件的印刷配線基板之需求為增加。伴隨著印刷配線電路之高積體化、多層化，當半導體密封材料與基板之熱膨脹係數(CTE: Coefficient of Thermal Expansion)之差為大時，將成為電路破壞之原因。因此，於環氧樹脂等耐熱性為優異的樹脂中填充 CTE 小的無機物方面的非晶質矽石來作為填充料(filler)，以降低半導體密封材料之 CTE 之技術蔚為使用。非晶質矽石雖然其值為小，但仍為具有正 CTE 之物質，即使是填充於環氧樹脂等使用，對於降低密封材料之 CTE 之效果而言為不足。

[0003] 另一方面， β -鋰霞石(β -LiAlSiO₄)為具有負 CTE 之金屬氧化物，但為了利用作為使半導體密封材料之 CTE 降低之填充料時，為了提高對於樹脂之填充密度，必須使粒徑盡可能地變小。

[0004] 專利文獻 1 中揭示著一種使用於絕緣複合材料的鋰霞石填充料。作為起始材料為使用 LiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 ，為了合成單相的鋰霞石，揭示著以 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ 之熱處理為較佳。

[0005] 專利文獻 2 中揭示著一種方法，其係將氯化鋰、氯化鋁、矽酸鈉的各水溶液混合後，使沈澱或析出來形成奈米尺寸的晶種顆粒，藉由指定的方法除去雜質的鈉離子，並以 $700\sim 1300^\circ\text{C}$ 進行熱處理。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006]

[專利文獻 1]日本特開 2008-255004 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2014-131042 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0007] 由於專利文獻 1 為使用氧化物作為原料，為了得到 β -鋰霞石必須使用超過 1000°C 之高溫。因此，所得之 β -鋰霞石在粉碎性或分解破碎性為不優異，難以提高對於環氧樹脂等之填充密度，在作為使複合材料之 CTE 降低之填充料而言並非為有用。

[0008] 專利文獻 2 之製造方法為藉由氯化鋰、氯化鋁與矽酸鈉之中和反應來產生沈澱物或析出物，各元素之分布為不均勻，為了得到 β -鋰霞石所需的熱處理溫度將會

變高，故不宜。更，洗淨步驟不僅會使得製造方法變得繁瑣，亦由於無法避免地會有鈉離子之殘留或鋰離子之一部份被除去，故所得之鋰霞石會成為與具有正 CTE 之結晶相(α 相)之混合相，使得降低 CTE 之效果變小。

[0009] 本案發明係有鑑於如此般之情事所完成之發明，以提供一種無需除去鈉離子，且使用較以往技術為更低溫的熱處理來得到 β -鋰霞石微粒子之製造方法為課題。

[解決課題之手段]

[0010] 本發明人為了解決上述課題經深入研究之結果發現，將含有水溶性鋰鹽、水溶性鋁鹽及膠態矽石之混合溶液噴霧乾燥，之後藉由在大氣中以 $600\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 的範圍下進行燒成，可製造 β -鋰霞石微粒子。

[0011] 即，本案發明為關於下述第 1 觀點～第 5 觀點中任一項所記載之 β -鋰霞石微粒子之製造方法。

作為第 1 觀點為一種 β -鋰霞石微粒子之製造方法，其特徵係將鋰原子、鋁原子、矽原子之莫耳比 ($\text{Li}:\text{Al}:\text{Si}$)= $1:1:1$ 之含有水溶性鋰鹽、水溶性鋁鹽及藉由穿透式電子顯微鏡觀察之一次粒徑為 $2\sim 50\text{nm}$ 的膠態矽石之混合溶液，於 50°C 以上且未滿 300°C 的溫度氛圍下進行噴霧並乾燥，之後在大氣中或氧化氛圍中以 $600\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 的溫度氛圍下進行燒成。

作為第 2 觀點，如前述第 1 觀點所記載之 β -鋰霞石微粒子之製造方法，其中，前述 β -鋰霞石微粒子中 α 相的

(121)面之 X 射線繞射峰強度 I_{α} 與歸屬於 β 相的(102)面之 X 射線繞射峰強度 I_{β} 之比 I_{α}/I_{β} 為未滿 0.05，且晶粒粒徑為未滿 80nm。

作為第 3 觀點，如前述第 1 觀點或第 2 觀點所記載之 β -鋰霞石微粒子之製造方法，其中，前述水溶性鋰鹽為鋰之有機酸鹽。

作為第 4 觀點，如前述第 1 觀點或第 2 觀點所記載之 β -鋰霞石微粒子之製造方法，其中，前述水溶性鋁鹽為鋁之有機酸鹽。

作為第 5 觀點，如前述第 3 觀點或第 4 觀點所記載之 β -鋰霞石微粒子之製造方法，其中，構成前述鋰之有機酸鹽及/或鋁之有機酸鹽之有機酸為選自由檸檬酸、草酸、乙醇酸、蘋果酸、酒石酸、乳酸、丙二酸、琥珀酸、甲酸、乙酸所構成之群之至少 1 種。

[發明的效果]

[0012] 藉由本案發明之製造方法，燒成溫度為在 600 ~ 1300℃ 之範圍，可製造分解破碎性為優異、 α 相的(121)面之 X 射線繞射峰強度 I_{α} 與歸屬於 β 相的(102)面之 X 射線繞射峰強度 I_{β} 之比 I_{α}/I_{β} 為未滿 0.05、晶粒粒徑為未滿 80nm 的 β -鋰霞石微粒子。

[0013] 藉由本案發明所製造的 β -鋰霞石微粒子，在作為半導體密封材料等之填充料使用時，可提高填充料粒子之填充密度，可發揮絕緣性提升或 CTE 降低為高之效

果。

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

[0014] 本案發明為關於 β -鋰霞石微粒子之製造方法之發明。本案發明中，含有水溶性鋰鹽、水溶性鋁鹽及膠態矽石之溶液之調製法並未特別限定，可以任意之方法來混合水溶性鋰鹽、水溶性鋁鹽及膠態矽石即可。

[0015] 在含有水溶性鋰鹽、水溶性鋁鹽及膠態矽石之溶液中，鋰原子、鋁原子、矽原子之混合比例，以莫耳比為 $\text{Li} : \text{Al} : \text{Si} = 1 : 1 : 1$ 。相對於 Li ，若 Al 與 Si 為過剩時，燒成後會副產 Al_2O_3 或 SiO_2 ，而成為 β -鋰霞石微粒子之 CTE 增加之原因，故不宜。

[0016] 又，調製含有水溶性鋰鹽、水溶性鋁鹽及膠態矽石之溶液時，水溶性鋰鹽可使用該粉末，但以事先使成為水溶液來使用者為較佳。該水溶液之 Li_2O 換算之固形分濃度為任意亦無妨，但以 1~20 質量%為較佳。又，該水溶液之 Al_2O_3 換算之固形分濃度為任意亦無妨，但以 1~20 質量%為較佳。膠態矽石，以使用該水分散液為較佳，該 SiO_2 換算之固形分濃度為任意亦無妨，但以 1~40 質量%為較佳。

[0017] 本案發明中所使用的水溶性鋰鹽，係於 25℃ 的水中可溶解 1 質量%以上的鋰鹽，可舉例如氯化鋰、硝酸鋰、硫酸鋰等之無機酸鹽、檸檬酸鋰、草酸鋰、乙醇酸

鋰、蘋果酸鋰、酒石酸鋰、乳酸鋰、丙二酸鋰、琥珀酸鋰、甲酸鋰、乙酸鋰等之有機酸鹽。

[0018] 又，作為水溶性鋰鹽，亦可使用將氫氧化鋰或碳酸鋰以鹽酸、硝酸、硫酸、檸檬酸、草酸、乙醇酸、蘋果酸、酒石酸、乳酸、丙二酸、琥珀酸、甲酸、乙酸等之酸溶解而成者。

[0019] 前述水溶性鋰鹽可單獨使用，又亦可混合 2 種以上來使用。

[0020] 本案發明中所使用水溶性鋁鹽，係於 25℃ 的水中可溶解 1 質量%以上的鋁鹽，可舉例如氯化鋁、硝酸鋁等的無機酸鹽、檸檬酸鋁、草酸鋁、乙醇酸鋁、蘋果酸鋁、酒石酸鋁、乳酸鋁、丙二酸鋁、琥珀酸鋁、甲酸鋁、乙酸鋁等之有機酸鹽。

[0021] 又，作為水溶性鋁鹽，較佳可使用將乾燥氫氧化鋁凝膠以鹽酸、硝酸、檸檬酸、草酸、乙醇酸、蘋果酸、酒石酸、乳酸、丙二酸、琥珀酸、甲酸、乙酸等的酸來作去膠或溶解的鹼式鹽。

[0022] 乾燥氫氧化鋁凝膠與酸之混合比例，只要藉由加熱可將乾燥氫氧化鋁凝膠來作去膠或溶解即可，並未特別限定。此時的加熱溫度係以 80℃ 以上為較佳。

[0023] 本案發明中所使用的膠態矽石的一次粒徑，係藉由穿透式電子顯微鏡觀察來進行測定，其範圍係 2~50nm，以 2~25nm 為較佳。若一次粒徑未滿 1nm 時，混合溶液的穩定性為差而有凝膠化之情形。又，若膠態矽石

的一次粒徑超過 50nm 時，因為殘留非晶質的矽石、或易生成具有正熱膨脹係數的 α -鋰霞石(以下，表記為 α 相)故為不宜。

[0024] 膠態矽石之製造方法並無特別限制，可使用將水玻璃作為原料並使膠體粒子成長之方法或水解矽烷氧化物後，藉由粒子成長之方法等而所製造者。

[0025] 作為原料的膠態矽石係可使用市售品。膠態矽石係通常該水分散體以作為水性矽溶膠來市售(例如、Snow Tex(註冊商標)OXS、Snow Tex O、Snow Tex 30 等)。

[0026] 又，該有機溶媒分散體以作為有機矽溶膠來市售。有機矽溶膠的分散媒，已知有甲醇、異丙醇、乙二醇、甲基乙基酮、甲基異丁酮、乙酸乙酯等。該等之中，以使用除去水性媒體中的鈉離子後所得之酸性矽溶膠為較佳。

[0027] 將以鋰原子、鋁原子、矽原子之莫耳比(Li:Al:Si)=1:1:1 下含有作為原料的水溶性鋰鹽、水溶性鋁鹽及膠態矽石的溶液進行乾燥時，以在水溶性鋰鹽、水溶性鋁鹽及膠態矽石為均勻混合的狀態下來進行乾燥為較佳，在維持溶液中之均勻混合狀態下直接來噴霧，並使用可乾燥的噴霧乾燥機或類似此者的噴霧乾燥裝置為較佳。又，放入燒瓶等的容器中並進行常壓乾燥或減壓乾燥時，難以在維持均勻混合狀態下直接來進行乾燥，而致使成為燒成後所得之 β -鋰霞石中的 α 相的比例增加之原因。

[0028] 使用噴霧乾燥機或類似此者的噴霧乾燥裝置來進行乾燥時的溫度氛圍係 50°C 以上且未滿 300°C ，以在所使用的水溶性鋰鹽、水溶性鋁鹽及膠態矽石的分解溫度以下為較佳。進行乾燥時的氛圍並未特別限定，在大氣中、氧化氛圍中、還原氛圍中、或惰性氛圍中任一皆可。

[0029] 所得之乾燥粉的燒成係大氣中或氧化氛圍中的溫度氛圍為 $600 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 的範圍內，較佳為 $600 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的範圍內。又，燒成時間係 $0.5 \sim 50$ 小時，較佳為 $1 \sim 20$ 小時來進行。

[0030] 若燒成時的溫度氛圍超過 1300°C 時，將會進行所得之 β -鋰霞石微粒子之燒結(sintering)，而變得難以分解破碎。因此，使用作為半導體密封材料等的填充料時，因為提高填充料粒子的填充密度變得困難，故為不宜。

[0031] 又，若燒成時的溫度氛圍未滿 600°C 時，因為水溶性鋰鹽、水溶性鋁鹽及膠態矽石無法充分反應，而使碳殘留、或難以生成 β -鋰霞石，故為不宜。

[0032] 又，於前述之 $600 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 的燒成前，在大氣中或氧化氛圍中以 300°C 以上且未滿 600°C 的範圍內來進行「預燒成」為較佳。藉由該預燒成，即使於前述乾燥粉中殘留有來自於有機酸的碳成分時，可將該碳成分於 $600 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 的燒成前來作除去。

[0033] 因為 α 相係具有正熱膨脹係數，故希望混雜在 β -鋰霞石的 α 相為少。作為該指標， α 相的(121)面之 X

射線繞射峰強度 I_{α} 與歸屬於 β 相的(102)面之 X 射線繞射峰強度 I_{β} 之比 I_{α}/I_{β} ，以未滿 0.05 為較佳，未滿 0.01 為又較佳。X 射線繞射峰的強度比 I_{α}/I_{β} ，係藉由 X 射線繞射裝置(X 射線= $\text{CuK}\alpha$)，由 $2\theta=22.3\sim 22.5^{\circ}$ 所出現的 α 相最強線(121)面之繞射峰強度 I_{α} 、 $2\theta=25.2\sim 25.4^{\circ}$ 所出現的 β 相最強線(102)面之繞射峰強度 I_{β} 來算出。

[0034] β -鋰霞石微粒子的晶粒粒徑係以 1nm 以上、未滿 80nm 為較佳。這是因為若晶粒粒徑為 80nm 以上時，將會進行 β -鋰霞石微粒子之燒結，而使得燒成後的分解破碎變得困難。已知 α 相在以超過 1000°C 的高溫來作燒成時會轉位成為 β 相，但為了轉位而以高溫來作燒成時，由於燒結而致使分解破碎變得困難，故應藉由製造條件之控制來抑制 α 相之生成。

[0035] 以下，舉例實施例及比較例更具體地說明本案發明，但本案發明並不限定於下述之實施例中。

[實施例]

[0036]

[X 射線繞射分析]

藉由 Rigaku 公司製 X 射線繞射裝置 RINT Ultima+，以 X 射線源： Cu 、電壓： 40kV 、電流： 40mA 、STEP 寬度： 0.04° 、累積時間： 0.5SEC/STEP 、發散狹縫 1° 、發散垂直限制狹縫 10mm 、散射狹縫 1° 、受光狹縫 0.3mm 的條件下來進行測定。

〔晶粒粒徑之測定〕

使用分析軟體 JADE 將各試樣的 X 射線繞射資料，依據謝勒法之公式來進行晶粒粒徑的算出。 α 相係採用與 (121) 面呈垂直方向的晶粒粒徑、 β 相係採用與 (102) 面呈垂直方向的晶粒粒徑。

〔X 射線繞射強度比〕

各試樣的 X 射線繞射資料中，藉由於 $2\theta=22.3\sim 22.5^\circ$ 所出現的 α 相之最強線 (121) 面的峰強度 I_α ，與於 $2\theta=25.2\sim 25.4^\circ$ 所出現的 β 相之最強線 (102) 面的峰強度 I_β 之比例 I_α/I_β 來算出。

[0037]

[製造例 1] 檸檬酸鋁水溶液之製造

於純水 750g 中溶解檸檬酸一水合物 (關東化學(股)製、特級、99.5 質量%) 210.1g (1 莫耳)，一邊攪拌所得之檸檬酸水溶液，一邊添加乾燥氫氧化鋁凝膠 (協和化學(股)製、商品名；KYOWARD 200S、 Al_2O_3 53.3 質量%) 95.6g (0.5 莫耳)，並以 85°C 加熱 2 小時。因於加熱中使水分的一部份揮發，故添加純水 51g 調整成為 1019.6g。將此者通過玻璃濾紙 (ADVANTEC 製、GA-100) 及定量濾紙 (ADVANTEC 製、No.5C) 進行通液，而得到淡黃色透明的檸檬酸鋁水溶液。所得之檸檬酸鋁水溶液的固形分濃度 (Al_2O_3 換算) 為 5.00 質量%。

[0038]

[製造例 2]檸檬酸鋰水溶液之製造

於純水 734.6g 中溶解氫氧化鋰一水合物(關東(股)製、特級、98.0 質量%)37.76g(0.9 莫耳)，添加檸檬酸一水合物(關東化學(股)製、特級、99.5 質量%)63.0g(0.3 莫耳)，並藉由在室溫下攪拌 10 分鐘可得到檸檬酸鋰水溶液。所得之檸檬酸鋰水溶液的固形分濃度(Li_2O 換算)為 1.60 質量%。

[0039]

[製造例 3]草酸鋁水溶液之製造

於純水 1469.6g 中溶解草酸二水合物(關東化學(股)製、特級、99.5 質量%)378.8g(3 莫耳)，一邊攪拌所得之草酸水溶液，一邊添加乾燥氫氧化鋁凝膠(協和化學(股)製、商品名：KYOWARD200S、 Al_2O_3 53.3 質量%)191.3g(1 莫耳)，並以 85℃ 加熱 2 小時。因於加熱中使水分的一部份揮發，故添加純水 45g 調整成為 2039.2g。將此者通過玻璃濾紙(ADVANTEC 製、GA-100)及定量濾紙(ADVANTEC 製、No.5C)進行通液，可得到淡黃色透明的草酸鋁水溶液。所得之草酸鋁水溶液的固形分濃度為(Al_2O_3 換算)5.00 質量%。

[0040]

[製造例 4]草酸鋰水溶液之製造

於純水 819.1g 中溶解氫氧化鋰一水合物(關東(股)製、特級、98.0 質量%)42.0g(1 莫耳)，添加草酸二水合物

(關東化學(股)製、特級、99.5 質量%)63.0g(0.5 莫耳)，並藉由在室溫下攪拌 10 分鐘可得到草酸鋰水溶液。所得之草酸鋰水溶液的固形分濃度(Li_2O 換算)為 1.62 質量%。

[0041]

[製造例 5]丙二酸鋁水溶液之製造

於純水 767.7g 中溶解丙二酸(關東化學(股)製、特級、99.5 質量%)156.1g(1.5 莫耳)，一邊攪拌所得之丙二酸水溶液，一邊添加乾燥氫氧化鋁凝膠(協和化學(股)製、商品名；KYOWARD 200S、 Al_2O_3 53.3 質量%)95.6g(0.5 莫耳)，並以 85℃ 加熱 2 小時。因於加熱中使水分的一部份揮發，故添加純水 45g 調整成為 1019.6g。將此者通過玻璃濾紙(ADVANTEC 製、GA-100)及定量濾紙(ADVANTEC 製、No.5C)進行通液，可得到淡黃色透明的丙二酸鋁水溶液。所得之丙二酸鋁水溶液的固形分濃度 (Al_2O_3 換算)為 5.00 質量%。

[0042]

[製造例 6]丙二酸鋰水溶液之製造

於純水 370.4g 中溶解氫氧化鋰一水合物(關東(股)製、特級、98.0 質量%)42.0g(1 莫耳)，添加丙二酸(關東化學(股)製、特級、99.5 質量%)52.0g(0.5 莫耳)，並藉由在室溫下攪拌 10 分鐘可得到丙二酸鋰水溶液。所得之丙二酸鋰水溶液的固形分濃度(Li_2O 換算)為 3.22 質量%。

[0043]

[實施例 1]

於膠態矽石(Snow Tex(註冊商標)OXS、日產化學工業(股)製、矽石濃度 10.5 質量%、藉由穿透式電子顯微鏡觀察之一次粒徑 5nm)515.0g(SiO_2 0.9 莫耳)中，添加製造例 1 所得之檸檬酸鋁水溶液 917.6g(Al_2O_3 0.45 莫耳)及製造例 2 所得之檸檬酸鋰水溶液 835.4g，並在室溫下攪拌 10 分鐘。所得之混合液的比重係 1.075、pH 係 2.8、導電度係 15.0mS/cm。使用噴霧乾燥機(Purvis Mini Spray GB210-A 型、YAMATO 科學(股)製)，將所得之混合液藉由入口溫度 185℃、霧化空氣壓力 1.4kgf/cm²、抽吸器流量 0.50 m³/分、混合液送液速度 4g/分的條件下來進行乾燥。此時的出口溫度係 80±3℃。將所得之乾燥粉 3.0g 放入於鋁製坩堝中，使用電爐並在大氣中以 800℃ 溫度燒成 1 小時，而得到帶有淡灰色的白色粉末 0.7g。藉由 X 射線繞射分析鑑定所得之粉末時，生成相係由 β -鋰霞石幾乎為單相所構成，X 射線繞射峰的強度比 I_α/I_β 係未滿 0.01。 β 相的晶粒粒徑係 62nm。藉由氮氣吸附法之比表面積係 1.6 m²/g。

[0044]

[實施例 2]

在大氣中以 800℃ 進行燒成前，除了使用電爐在大氣中以 500℃ 的溫度進行 5 小時的預燒成以外，其餘與實施例 1 相同地進行。藉由 X 射線繞射分析鑑定所得之白色粉末時，生成相係由 β -鋰霞石幾乎為單相所構成，X 射線繞射峰的強度比 I_α/I_β 係未滿 0.01。 β 相的晶粒粒徑係 61

nm。藉由氮氣吸附法之比表面積係 $1.3\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0045]

[實施例 3]

於膠態矽石(Snow Tex(註冊商標)OXS、日產化學工業(股)製、矽石濃度 10.5 質量%、藉由穿透式電子顯微鏡觀察之一次粒徑 5nm)572.2g(SiO_2 1 莫耳)中，添加製造例 3 所得之草酸鋁水溶液 1019.6g(Al_2O_3 0.5 莫耳)及製造例 4 所得之草酸鋰水溶液 924.1g(Li_2O 0.5 莫耳)，並在室溫下攪拌 10 分鐘。所得之混合液的比重係 1.068、pH 係 2.0、導電度係 $22.3\text{mS}/\text{cm}$ 。使用噴霧乾燥機(Purvis Mini Spray GB210-A 型、YAMATO 科學(股)製)，將所得之混合液藉由入口溫度 185°C 、霧化空氣壓力 $1.4\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、抽吸器流量 $0.50\text{m}^3/\text{分}$ 、混合液送液速度 $4\text{g}/\text{分}$ 的條件下來進行乾燥。此時的出口溫度係 $80\pm 3^\circ\text{C}$ 。將所得之乾燥粉 3.0g 放入鋁製坩堝中，使用電爐並在大氣中以 800°C 溫度燒成 1 小時，而得到白色粉末 1.1g。藉由 X 射線繞射分析鑑定所得之白色粉末時，生成相係由 β -鋰霞石幾乎為單相所構成，X 射線繞射峰的強度比 I_α/I_β 係 0.02。 β 相的晶粒粒徑係 46nm。藉由氮氣吸附法之比表面積係 $4.1\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0046]

[實施例 4]

使用噴霧乾燥機將膠態矽石、檸檬酸鋁水溶液及檸檬酸鋰水溶液的混合液進行乾燥後，除了將在大氣中燒成 1 小時的溫度設為 900°C 以外，其餘與實施例 1 相同地進

行，可得到白色粉末 0.9g。藉由 X 射線繞射分析鑑定所得之白色粉末時，生成相係由 β -鋰霞石幾乎為單相所構成，X 射線繞射峰的強度比 I_{α}/I_{β} 係未滿 0.01。 β 相的晶粒粒徑係 66nm。藉由氮氣吸附法之比表面積係 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0047]

[實施例 5]

使用噴霧乾燥機將膠態矽石、草酸鋁水溶液及草酸鋰水溶液的混合液進行乾燥後，除了將在大氣中的燒成設為以 600°C 、20 小時以外，其餘與實施例 3 相同地進行，可得到白色粉末 1.1g。藉由 X 射線繞射分析鑑定所得之白色粉末時，生成相係由 β -鋰霞石幾乎為單相所構成，X 射線繞射峰的強度比 I_{α}/I_{β} 係 0.03。晶粒粒徑係 44nm。藉由氮氣吸附法之比表面積係 $7.3\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0048]

[實施例 6]

除了使用膠態矽石(Snow Tex(註冊商標)OL、日產化學工業(股)製、矽石濃度 40.5 質量%、藉由穿透式電子顯微鏡觀察之一次粒徑 42nm)，來取代膠態矽石(Snow Tex(註冊商標)OXS、日產化學工業(股)製、矽石濃度 10.5 質量%、藉由穿透式電子顯微鏡觀察之一次粒徑 5nm)以外，其餘與實施例 1 相同地進行。藉由 X 射線繞射分析來鑑定所得之帶有淡灰色的白色粉末時，生成相係由 β -鋰霞石幾乎為單相所構成，X 射線繞射峰的強度比 I_{α}/I_{β} 係 0.03。 β 相的晶粒粒徑係 24nm。藉由氮氣吸附法之比表面積係

24.7m²/g。

[0049]

[實施例 7]

於膠態矽石(Snow Tex(註冊商標)OXS、日產化學工業(股)製、矽石濃度 10.5 質量%、藉由穿透式電子顯微鏡觀察之一次粒徑 5nm)572.2g(SiO₂ 1 莫耳)中，添加製造例 5 所得之丙二酸鋁水溶液 1019.6g(Al₂O₃ 0.5 莫耳)及製造例 6 所得之丙二酸鋰水溶液 464.4g(Li₂O 0.5 莫耳)，並在室溫下攪拌 10 分鐘。所得之混合液的比重係 1.090、pH 係 3.83、導電度係 15.6mS/cm。使用噴霧乾燥機(Purvis Mini Spray GB210-A 型、YAMATO 科學(股)製)，將所得之混合液藉由入口溫度 185℃、霧化空氣壓力 1.4kgf/cm²、抽吸器流量 0.50m³/分、混合液送液速度 4g/分的條件下來進行乾燥。此時的出口溫度係 80±3℃。將所得之乾燥粉 3.0g 放入鋁製坩堝中，使用電爐在大氣中以 500℃的溫度下進行 5 小時的預燒成，接著，藉由在大氣中以 800℃的溫度下燒成 1 小時，而得到白色粉末 0.8g。藉由 X 射線繞射分析鑑定所得之白色粉末時，生成相係由 β-鋰霞石幾乎為單相所構成，X 射線繞射峰的強度比 I_α/I_β 係 0.04。β 相的晶粒粒徑係 41nm。藉由氮氣吸附法之比表面積係 2.7 m²/g。

[0050]

[比較例 1]

除了將使用電爐的在大氣中的燒成，僅設為以 500

℃、5 小時的燒成以外，其餘與實施例 1 相同地進行。藉由 X 射線繞射分析來鑑定所得之黑色粉末時，觀測到光暈圖案(halo pattern)，但無法確認到 β -鋰霞石之結晶相。

[0051]

[比較例 2]

混合液的乾燥方法除了將混合液放入茄型燒瓶中並使用旋轉蒸發器以 30Torr 下進行減壓乾燥，來取代噴霧乾燥機以外，其餘與實施例 1 相同地進行。藉由 X 射線繞射分析來鑑定所得之帶有淡灰色的白色粉末時，生成相係 α 相與 β 相的混合相，X 射線繞射峰的強度比 I_{α}/I_{β} 係 0.13。 β 相的晶粒粒徑係 34nm。藉由氮氣吸附法之比表面積係 $10.1\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0052]

[比較例 3]

除了使用膠態矽石(Snow Tex(註冊商標)OZL、日產化學工業(股)製、矽石濃度 35.5 質量%、藉由穿透式電子顯微鏡觀察之一次粒徑 80nm)，來取代膠態矽石(Snow Tex(註冊商標)OXS、日產化學工業(股)製、矽石濃度 10.5 質量%、藉由穿透式電子顯微鏡觀察之一次粒徑 5nm)以外，其餘與實施例 1 相同地進行。藉由 X 射線繞射分析來鑑定所得之帶有淡灰色的白色粉末時，生成相係 α 相與 β 相的混合相，X 射線繞射峰的強度比 I_{α}/I_{β} 係 0.08，進而觀察到非晶質相所成之光暈圖案。 β 相的晶粒粒徑係 34nm。藉由氮氣吸附法之比表面積係 $10.1\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0053]

[比較例 4]

於膠態矽石(Snow Tex(註冊商標)OXS、日產化學工業(股)製、矽石濃度 10.5 質量%、藉由穿透式電子顯微鏡觀察之一次粒徑 5nm)57.2g 中，添加使氫氧化鋰一水合物 4.20g 溶解於純水 50g 中的水溶液，接著，投入乾燥氫氧化鋁凝膠(協和化學(股)製、商品名；KYOWARD 200S、 Al_2O_3 53.3 質量%)9.57g 並混合 10 分鐘。將所得之混合漿料放入茄型燒瓶中，使用旋轉蒸發器以 30Torr 下進行減壓乾燥。將所得之白色粉末放入鋁製坩堝中，使用電爐在大氣中以 800℃ 的溫度燒成 1 小時。藉由 X 射線繞射分析鑑定所得之白色粉末時，生成相係 α 相與 β 相的混合相，X 射線繞射峰的強度比 I_α/I_β 係 0.17。 β 相的晶粒粒徑係 24nm。藉由氮氣吸附法之比表面積係 24.8m²/g。

[0054]

[比較例 5]

於膠態矽石(Snow Tex(註冊商標)OXS、日產化學工業(股)製、矽石濃度 10.5 質量%、藉由穿透式電子顯微鏡觀察之一次粒徑 5nm)57.2g 中，添加使氫氧化鋰一水合物 4.20g 溶解於純水 50g 中的水溶液，接著，投入乾燥氫氧化鋁凝膠(協和化學(股)製、商品名；KYOWARD 200S、 Al_2O_3 53.3 質量%)9.57g 並混合 10 分鐘。使用噴霧乾燥機(Purvis Mini Spray GB210-A 型、YAMATO 科學(股)製)，將所得之混合漿料藉由入口溫度 185℃、霧化空氣壓力

1.4kgf/cm²、抽吸器流量 0.50m³/分、混合液送液速度 4g/分的條件下來進行乾燥時，立即因噴嘴阻塞而無法噴霧。

[產業利用性]

[0055] 本案發明之製造方法，可藉由較以往為更低的燒成溫度來得到 β-鋰霞石微粒子，因而燒成後的粉末之粉碎性或分解破碎性為優異，適合使用作為印刷配線基板或半導體密封材料中所使用的樹脂之絕緣性提升或降低 CTE 的填充料。

申請專利範圍

1.一種 β -鋰霞石微粒子之製造方法，其特徵係將鋰原子、鋁原子、矽原子之莫耳比(Li: Al: Si)=1: 1: 1 之含有水溶性鋰鹽、水溶性鋁鹽及藉由穿透式電子顯微鏡觀察之一次粒徑為 2~50nm 的膠態矽石之混合溶液，於 50℃ 以上且未滿 300℃ 的溫度氛圍下進行噴霧並乾燥，之後在大氣中或氧化氛圍中以 600~1300℃ 的溫度氛圍下進行燒成。

2.如請求項 1 之 β -鋰霞石微粒子之製造方法，其中，前述 β -鋰霞石微粒子中 α 相的(121)面之 X 射線繞射峰強度 I_α 與歸屬於 β 相的(102)面之 X 射線繞射峰強度 I_β 之比 I_α/I_β 為未滿 0.05，且晶粒粒徑為未滿 80nm。

3.如請求項 1 之 β -鋰霞石微粒子之製造方法，其中，前述水溶性鋰鹽為鋰之有機酸鹽。

4.如請求項 2 之 β -鋰霞石微粒子之製造方法，其中，前述水溶性鋰鹽為鋰之有機酸鹽。

5.如請求項 1 之 β -鋰霞石微粒子之製造方法，其中，前述水溶性鋁鹽為鋁之有機酸鹽。

6.如請求項 2 之 β -鋰霞石微粒子之製造方法，其中，前述水溶性鋁鹽為鋁之有機酸鹽。

7.如請求項 3~6 中任一項之 β -鋰霞石微粒子之製造方法，其中，構成前述鋰之有機酸鹽及/或鋁之有機酸鹽之有機酸為選自由檸檬酸、草酸、乙醇酸、蘋果酸、酒石酸、乳酸、丙二酸、琥珀酸、甲酸、乙酸所構成之群之至

少 1 種 。