(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月9日(09.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/009158 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/18 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/025142

(22) 国際出願日： 2023年7月6日(06.07.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人:株式会社アドマテックス(**ADMATECHS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒4700201 愛知県みよし市黒笹町丸根１０９９番地２０ Aichi (JP).

(72) 発明者:平野 真宜(**HIRANO Shingi**); 〒4700201 愛知県みよし市黒笹町丸根１０９９番地２０ 株式会社アドマテックス内 Aichi (JP). 火箱 亮(**HIBAKO Ryo**); 〒4700201 愛知県みよし市黒笹町丸根１０９９番地２０ 株式会社アドマテックス内 Aichi (JP). 新井 雄己(**ARAI Yuki**); 〒4700201 愛知県みよし市黒笹町丸根１０９９番地２０ 株式会社アドマテックス内 Aichi (JP).

(74) 代理人:弁理士法人 共立特許事務所(**KYORITSU INTERNATIONAL**); 〒4530014 愛知県名古屋市中村区則武一丁目１０番６号ノリタケ第１ビル５Ｆ Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) **Title:** METAL OXIDE PARTICLE MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SAME, SLURRY COMPOSITION, RESIN COMPOSITION, AND FILLER FOR SEALING MATERIAL FOR SEMICONDUCTOR PACKAGE

(54) 発明の名称： 金属酸化物粒子材料、その製造方法、スラリー組成物、樹脂組成物、並びに半導体パッケージ用封止材用フィラー

(57) **Abstract:** The problem to be solved is to provide a metal oxide particle material which has high fillability into a resin material and has a small content of hollow particles and coarse particles. As a result of intensive studies, the present inventors have found that when a metal oxide particle material in which the range of D50 and the upper limit value of the content of coarse particles and hollow particles are set to fall within appropriate ranges is prepared and actually examined as a filler for a sealing material for a semiconductor package, the metal oxide particle material exhibits high performance, and the following invention was completed. That is, the metal oxide particle material of the present invention solving the above problem comprises a metal oxide as a main component, the metal oxide particle material having a D50 as obtained from laser diffraction particle size distribution measurement of 1.0-5.0 μm, a specific surface area of 1.0 m^2/g or more and 30 m^2/g or less, a content of coarse particles with a particle diameter of 5 μm or more of 300 ppm or less, and a content of hollow particles with a particle diameter of 5 μm or more of 4000 particles or less per 10 mg, wherein the viscosity of a resin composition obtained by filling a resin material with the metal oxide particle material at a solid concentration of 60% by mass is 170 Pa·s or less (shear rate is 1s^{-1}hour).

(57) 要約：樹脂材料中への充填性が高く、中空粒子及び粗大粒子の含有量が少ない金属酸化物粒子材料を提供することを解決すべき課題とする。本発明者らは鋭意検討を行った結果、Ｄ５０の範囲と粗大粒子及び中空粒子の含有量の上限値について適正な範囲にした金属酸化物粒子材料を調製し実際に半導体パッケージ用封止材用フィラーとして検討したところ、高い性能を有することを見出し、以下の発明を完成した。すなわち上記課題を解決する本発明の金属酸化物粒子材料は、金属酸化物を主成分とし、レーザー回折粒度分布測定によるＤ５０が１．０μｍ以上５．０μｍ以下、比表面積が１．０ｍ^2／ｇ以上３０ｍ^2／ｇ以下、粒径が５μｍ以上の粗大粒子の含有量が３００ｐｐｍ以下、粒径が５μｍ以上の中空粒子含有量が４０００個／１０ｍｇ以下、固形分濃度が６０質量％で樹脂材料に充填した際の樹脂組成物の粘度が１７０Ｐａ・ｓ以下（せん断速度が１ｓ$^{-1}$時）である。

WO 2025/009158 A1

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能):ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

金属酸化物粒子材料、その製造方法、スラリー組成物、樹脂組成物、並びに半導体パッケージ用封止材用フィラー

技術分野

[0001]　本発明は、金属酸化物粒子材料、その製造方法、スラリー組成物、樹脂組成物、並びに半導体パッケージ用封止材用フィラーに関する。

背景技術

[0002]　半導体ＩＣチップを空気中の塵・埃や水分から保護するため、封止材を用いて、ＩＣチップを封止し、半導体パッケージは作られている。封止材は主に耐熱性・耐薬品性の高い樹脂と熱膨張係数の小さいシリカや熱伝導率の高いアルミナ、マグネシア、酸化亜鉛などの金属酸化物粒子等から構成された樹脂組成物である。

[0003]　半導体パッケージの製法は、各種用途や要求性能に応じて複数存在する。モバイル機器に搭載するような高機能・微小サイズが要求されるパッケージはＦＯＷＬＰやＦＯＰＬＰ技術を用いて生産されることが多い。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０２１－１６１００８公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　ＦＯＷＬＰ技術は、完成形であるパッケージの構造そのものは酷似しているが、製造工程はパッケージの開発企業によって大きく異なり、製造工程の違いが、完成形であるパッケージの性能を大きく左右する。

[0006]　ウエハーレベルのキャリアを出発点として、最初にシリコンダイを載せるＣｈｉｐ　Ｆｉｒｓｔ法、最初に再配線構造を形成するＣｈｉｐ　Ｌａｓｔ

法に大きく分かれる。中でもＣｈｉｐ　Ｆｉｒｓｔの工法はシリコンダイをキャリアに載せる際に、回路面を上にするＦａｃｅ－Ｕｐ、回路面を下にするＦａｃｅ－Ｄｏｗｎとに更に細分化される。

[0007] このようなＦＯＷＬＰの各種工法には、ＩＣチップを封止後に封止材を含む半導体パッケージの表面を平滑にするため、研磨する工程がある。封止材の中に中空粒子が存在した場合や、封止材の中に気泡等の混入により空洞が生じた場合、研磨後のパッケージ表面に凹みが形成され、表面平滑性の低下や外観の悪化により収率が低下する課題がある。

[0008] 特にＦａｃｅ－Ｕｐの工法などの半導体パッケージの表面を研磨した後にその表面に再配線層を形成する製法の場合、封止材の中に中空粒子が存在すると、パッケージ表面の凹みの上に銅配線が形成されることが有り得る。その状態で温度環境変化によりパッケージが膨張・収縮変形すると凹みの空洞部の存在のため、銅配線が折れて断線する問題が生じる。空洞部が無ければ、銅配線の周囲は封止材に囲まれており、膨張・収縮変形したとしても配線が折れることは無い。また従来は銅配線の線幅が１０μｍ超と大きいため、銅線の剛性も高く折れづらかったが、パッケージの高機能化・微小化により線幅が１０μｍ以下となると、銅配線の剛性も低くなるため、封止材中の中空粒子含有量を低減することに注目が集まっている。

[0009] サーバー向けのパッケージに関しては上記とは構造や製法が異なり、パッケージをフリップチップの構造でインターポーザー等に積載させた後に、全体を封止することがある。またハイエンドのものでは、チップ下の狭ＧＡＰ部のアンダーフィルとチップ全体を保護するオーバーモールドとの２工程を有する製法もあるが、チップ下とチップ上とを一括して封止を行う製法も存在する。特に一括封止向けには高い流動性が必要とされている。これらのようなパッケージ形態に対してもパッケージの表面を平滑にするための表面研磨工程があり、封止材用のフィラーに対して中空粒子含有量が少ないことは上記同様に強く必要とされている。

[0010] 上記の要求特性に合わせて半導体パッケージの小型化および微細配線化に

伴い、中実な粗大粒子を精密に除去することも求められてきており、また除去が必要な粗大粒子のサイズも小さくなってきているが、一方でフィラーと樹脂を混合した樹脂組成物の流動性の観点では、モード径の大きい球状粒子が望ましい。

[0011] そのため、上記のようなパッケージ用封止材のフィラーには、モード径が大きいこと、精密な粗粒除去、樹脂への高充填性、中空粒子含有量が少ないことのすべてを兼ね備えた特性が要求されている。

[0012] 従来、上述のようなパッケージ用の封止材には、Ｄ５０が２μｍ以上、５μｍ以上サイズの中実粒子（粗粒）を除去した金属酸化物粒子がフィラーとして使用されているが、中空粒子は除去されていないため銅配線の線幅が５μｍ以下となると断線リスクと外観の悪化によりパッケージ生産時の収率が著しく低下する。

[0013] Ｄ５０が５～９μｍで１０μｍ以上サイズの中実粒子（粗粒）を除去した金属酸化物粒子も広く使用されており、Ｄ５０が大きい分、樹脂に対して高充填は可能だが、５～１０μｍサイズの粗粒が存在するため、狭Ｇａｐへの充填が不可である。５～１０μｍサイズの中空粒子も存在するため、断線リスク・外観の悪化となるため、パッケージ生産時の収率は更に低い値となる。

[0014] 中空粒子の除去に関する技術としては特許文献１では、Ｄ５０が１００ｎｍ以上２００ｎｍ以下、比表面積が３０m^2／ｇ以下、直径２μｍ以上サイズの中空粒子数が１０００個／０．１ｇ以下であるシリカ粒子並びにその製造方法が示されているが、Ｄ５０が小さいため樹脂と混合時の粘度が高く、樹脂へのフィラー高充填が困難で、当該パッケージに要求されるような低い熱膨張係数、高い剛性を発現できない。

[0015] また湿式合成法で作成した合成シリカは製法上中空粒子はほとんど含有しないが、粒度分布が非常に尖鋭になるため、樹脂への充填性を高くすることが困難である。粒度分布調整のため、粒径の異なる湿式合成シリカを混粉する手法も考えられるが、そもそも湿式合成法の場合、粒子表面の水酸基量が

多いため、樹脂への充填性を高くすることが困難である。表面水酸基量を低減させるため焼成工程を適用することも可能だが、その場合、粒子同士の融着が生じる。解砕工程を適用することで粒子の融着はある程度解消可能だが、工程が長く、価格も非常に高くなる。

[0016] 本発明は上記実情に鑑み完成されたものであり、樹脂材料中への充填性が高く、中空粒子及び粗大粒子の含有量が少ない金属酸化物粒子材料、その製造方法、スラリー組成物、樹脂組成物、並びに半導体パッケージ用封止材用フィラーを提供することを解決すべき課題とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは鋭意検討を行った結果、Ｄ５０の範囲と粗大粒子及び中空粒子の含有量の上限値について適正な範囲にした金属酸化物粒子材料を調製し実際に半導体パッケージ用封止材用フィラーとして検討したところ、高い性能を有することを見出し、以下の発明を完成した。

[0018] すなわち上記課題を解決する本発明の金属酸化物粒子材料は、金属酸化物を主成分とし、

レーザー回折粒度分布測定によるＤ５０が１．０μｍ以上５．０μｍ以下、

比表面積が１．０ｍ^2／ｇ以上３０ｍ^2／ｇ以下、

粒径が５μｍ以上の粗大粒子の含有量が３００ｐｐｍ以下、

粒径が５μｍ以上の中空粒子含有量が４０００個／１０ｍｇ以下、

固形分濃度が６０質量％で樹脂材料に充填した際の樹脂組成物の粘度が１７０Ｐａ・ｓ以下（せん断速度が１ｓ$^{-1}$時）である。

[0019] また、上記課題を解決する本発明の金属酸化物粒子材料の製造方法は、本発明の金属酸化物粒子材料を製造する製造方法であって、

前記金属酸化物粒子材料を構成する金属を主成分とする原料粒子材料を高温酸化雰囲気を通過させて爆燃させた後に、冷却することでＤ５０が１．０μｍ以上５．０μｍ以下の原料金属酸化物粒子材料を製造する製造工程と、

粒径５μｍ以上の粗大粒子の含有量が３００ｐｐｍ以下、粒径５μｍ以上

の中空粒子含有量が４、０００個／１０ｍｇ以下になるまで前記原料金属酸化物粒子材料を分級する分級工程と、

を有する。

発明の効果

[0020] 本発明の金属酸化物粒子材料は、樹脂材料中に分散させて樹脂組成物を形成したときに、狭隙への浸透性などの流動特性に優れている。また、銅配線の線幅が１０μｍ以下となるパッケージやサーバー用のパッケージに対しても断線リスク・外観の悪化を無くすことができるため、特に半導体封止材用のフィラーとして有用である。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の金属酸化物粒子材料、その製造方法、スラリー組成物、樹脂組成物、並びに半導体パッケージ用封止材用フィラーについて以下実施形態に基づき詳細に説明を行う。本実施形態の金属酸化物粒子材料は、樹脂材料中に分散させて樹脂組成物としたり、液体状の分散媒中に分散させてスラリー組成物としたりできる。特に半導体パッケージ用封止材用フィラーに好適に採用できる。

（金属酸化物粒子材料及び半導体パッケージ用封止材用フィラー）

本実施形態の金属酸化物粒子材料は、そのまま半導体パッケージ用封止材用フィラーに好適に採用できる。半導体としては、ＦＯＷＬＰやＦＯＰＬＰ技術を用いて生産されるものに適用することが好ましい。

[0022] 本実施形態の金属酸化物粒子材料は、金属酸化物を主成分とする。金属酸化物を主成分とするとは、金属酸化物粒子材料の質量を基準として５０％以上が金属酸化物から構成されることを意味し、好ましくは６０％以上、７０％以上、８０％以上、９０％以上、９５％以上などの含有量とする。個別の金属酸化物粒子材料毎に金属酸化物を主成分としているかどうか判断する。従って、金属酸化物を主成分とする粒子材料と、金属酸化物を主成分としない粒子材料が存在する場合には、本実施形態の金属酸化物粒子材料とそれ以外の粒子材料との混合物である。金属酸化物としては、Ｓｉ、Ａｌ、Ｚｒ、

Ｔｉなどを単独又は複数含む酸化物が例示できる。金属酸化物としては非晶質であっても結晶質であっても両者の混合物であっても構わない。

[0023] 金属酸化物粒子材料は、レーザー回折粒度分布測定によるＤ５０が１．０μｍ以上５．０μｍ以下である。 Ｄ５０としては、下限値として１．２μｍ、μｍ、１．４μｍ、１．６μｍ、１．８μｍ、２．０μｍ、２．２μｍが例示でき、上限値として４．８μｍ、４．６μｍ、４．４μｍ、４．２μｍ、４．０μｍ、３．８μｍ、３．６μｍ、３．４μｍが例示できる。これらの上限値と下限値とは任意に組み合わせることができる。Ｄ５０は、レーザー回折粒度分布測定により測定された値であり、粒径が小さい方から体積基準で５０％となる粒径である。ちなみにＤ１００は粒径が小さい方から１００％の粒径である。なお、Ｄ５０やＤ１００の値はレーザー回折粒度分布測定による測定限界の範囲内での数値として算出される値であり、実際にはレーザー回折粒度分布測定では検出できない粗大粒子や微小な粒子が存在する。従って、Ｄ１００の値よりも大きな粒径をもつ粒子が存在することに矛盾はない。

[0024] 固形分濃度が６０質量％で樹脂材料に充填した際の樹脂組成物の粘度が１７０Ｐａ・ｓ以下（せん断速度が１ｓ$^{-1}$）である。樹脂材料としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂とビスフェノールＦ型エポキシ樹脂を１対１で混合したエポキシ樹脂を用いる（例えば日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社製、ＺＸ－１０５９）。

[0025] Ｄ５０の値は、金属酸化物粒子材料の製造条件を制御して粒度分布を制御することができる他、分級操作や他の粒度分布を持つ粒子材料の添加によって調節することもできる。分級操作についてはサイクロンなどを用いる遠心分離が好適なものとして例示できる。追加する粒子材料についても分級操作を行うことができる。

[0026] 金属酸化物粒子材料は、亜麻仁油吸油量が２．７ｇ／１５ｇ以下であることが好ましく、２．５ｇ／１５ｇ以下であることがより好ましく、２．３ｇ／１５ｇ以下であることが更に好ましい。亜麻仁油吸油量は、１５ｇの金属

酸化物粒子材料に対し、亜麻仁油を１滴ずつ滴下していき、目視にて流動化したことが確認できるようになったときの亜麻仁油の添加量（ｇ）として測定し、亜麻仁油添加量（ｇ）÷粒子材料質量（１５ｇ）として算出した。

[0027] 金属酸化物粒子材料は、粒径が５μｍ以上の粗大粒子の含有量が３００ｐｐｍ以下であり、２００ｐｐｍ以下、１００ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下などとすることもできる。また粗大粒子の粒径としては４．５μｍ、４μｍなども採用できる。粗大粒子の除去は、後述するように分級操作により行うことができ、例えばサイクロンが採用できる。

[0028] 比表面積は、１．０m^2／ｇ以上３０m^2／ｇ以下である。比表面積の下限値としては、１．１m^2／ｇ、１．２m^2／ｇ、１．４m^2／ｇ、１．６m^2／ｇ、１．８m^2／ｇ、２．０m^2／ｇ、２．５m^2／ｇ、３．０m^2／ｇ程度が例示でき、上限としては、２７．５m^2／ｇ、２５m^2／ｇ、２２．５m^2／ｇ、２０m^2／ｇ、１７．５m^2／ｇ、１５m^2／ｇ、１２．５m^2／ｇ、１０m^2／ｇ、７．５m^2／ｇ、５．０m^2／ｇ、４．５m^2／ｇ程度が例示できる。比表面積は窒素を用いたＢＥＴ法により測定した値である。比表面積の値が小さいほどスラリー組成物などに採用したときの粘度が低下できるため好ましい。比表面積の制御方法は、特に限定しないが、金属酸化物粒子材料の合成を行う際に微粉の量が少なくなる条件で実施する方法や分級を実施する際に分級機内の滞留時間を長く制御することで微粉の量を減少させることで比表面積を小さくすることができる。

[0029] 中空粒子の数は、５μｍ以上のものが４０００個／１０ｍｇ以下であり、この上限値は３５００個／１０ｍｇ、３０００個／１０ｍｇ、２５００個／１０ｍｇ、２０００個／１０ｍｇ、１５００個／１０ｍｇ、１０００個／１０ｍｇ、７５０個／１０ｍｇ、５００個／１０ｍｇ、２５０個／１０ｍｇ、２００個／１０ｍｇ、１５０個／１０ｍｇ、１００個／１０ｍｇ、５０個／１０ｍｇ、４０個／１０ｍｇ、３０個／１０ｍｇとすることができる。中空粒子の数は、２μｍ以上のものの数で上述した数値を用いて規定することもできる。後述するように、中実粒子と中空粒子は別の原理で除去する粒径の

範囲を設定可能出るため粒径の下限値を別々の値とすることができる。

[0030] 中空粒子の数は、フィルターを用いて分級する方法、液体を用いた比重差を利用した分級操作により低減することができる。詳しくは後述する製造方法の欄にて説明する。なお、中空粒子の数の上限値である４０００個／１０ｍｇは、粗大粒子の含有量の上限値である３００ｐｐｍに比べて非常に少ない値である。

[0031] 中空粒子の数は、金属酸化物粒子材料を液体中に分散させて、画像解析粒度分布計により中空粒子の数を計数する方法である。金属酸化物粒子材料の屈折率ｎｆに対する前記液体の屈折率ｎｓの比（ｎｓ／ｎｆ）が、０．９８～１．０２に特定されている。

[0032] ある液体中に不溶である固体を分散させたとき、固体の屈折率が液体の屈折率とほぼ同様である場合、当該固体は液体中で視認されにくくなる。そのため、当該固体が分散していても、その液体は透明なものとして認識される。

[0033] それに対して金属酸化物粒子材料中の中空粒子は、内部に空隙をもつことから液体との屈折率の差異から光学的に観察可能になる。そこで、中実粒子は透明になり視認しがたくなると共に中空粒子について特異的に視認可能な状態になるため中空粒子の計数を行うことができる。

[0034] アルカリ金属及びアルカリ土類金属はその総量が１００ｐｐｍ、８０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下にすることが好ましい。金属酸化物粒子材料を製造する際の材料を精製することにより実現可能である。アルカリ金属、アルカリ土類金属は酸化されてイオンとして溶出乃至析出などするため、半導体デバイスなどの封止材に適用すると、半導体デバイスへの予期せぬ影響が想定される。例えば、水抽出物の導電率（ＥＣ）を想定すると、１０μＳ／ｃｍ以下であることが望ましい。この値が低くなるためにはアルカリ金属、アルカリ土類金属の含有量が少なくなることが望ましいため、上述した含有範囲を設定している。ＥＣは以下のように測定する。金属酸化物粒子をイオン交換水（導電率１μＳ／ｃｍ以下）に懸濁させて１０％スラ

リーとした状態で耐圧容器中に投入して、室温で３０分間震とうする。その後、遠心沈降させた上澄みを株式会社堀場製作所製導電率メータ（ＥＣ計）ＥＳ－５１にて測定したときの導電率である。

[0035] 本実施形態の金属酸化物粒子材料は、シラン化合物、シラザン化合物などの表面処理剤により表面処理されていることが好ましい。シラン化合物、シラザン化合物は特に限定されず、必要に応じて適正な官能基をもつシラン化合物、シラザン化合物を選択して表面処理を行うことができる。シラン化合物及びシラザン化合物から選択される２種類以上の組み合わせにより表面処理を行うこともできる。

[0036] 本実施形態の金属酸化物粒子材料はα線生成量が０．００１ｃ／ｃｍ^2・ｈ以下であることが望ましい。特にα線源としてのウラン、トリウムが３ｐｐｂ以下（更には１ｐｐｂ以下）であることが望ましい。

（金属酸化物粒子材料の製造方法）

本実施形態の金属酸化物粒子材料の製造方法は、製造工程と分級工程とその他必要に応じて採用される工程とを有する。本実施形態の金属酸化物粒子材料の製造方法は、上述した本実施形態の金属酸化物粒子材料を好適に製造することができる方法である。

・製造工程

製造工程は、原料粒子材料を燃焼させて原料金属酸化物粒子材料を製造する工程である。製造される原料粒子材料は、体積平均粒径が１μｍ以上５μｍ以下である。この体積平均粒径の範囲は製造する金属酸化物粒子材料の体積平均粒径と同範囲である。ここで粗大粒子を除去する分級工程を後に行うが、できるだけ除去される粗大粒子は少ない方が好ましいため製造される金属酸化物粒子材料と同等の体積平均粒径をもつ。

[0037] 本工程はいわゆるＶＭＣ法と称される方法であり、得られる原料金属酸化物粒子材料は、球形度が高く、緻密で、電気的特性に優れたものが得られやすい。原料粒子材料は、製造する金属酸化物粒子材料に含まれる金属酸化物の種類に応じて選択される。例えば金属酸化物がシリカである場合には金属

ケイ素、アルミナである場合には金属アルミニウム、ジルコニアである場合には金属ジルコニウムがそれぞれ原料粒子材料として採用される。金属酸化物中に複数の金属元素が含まれる場合にはその元素に対応する金属を原料粒子材料中に含有させる。複数の金属を含有する場合には、それぞれの金属からなる粒子材料の混合物であっても良いし、１つの粒子に２以上の金属元素を含有しても良い。

[0038] ＶＭＣ法は、酸素を含む雰囲気中でバーナーにより可燃剤（炭化水素ガスなど）を燃やして高温雰囲気としての化学炎を形成し、この化学炎中に原料粒子材料を粉塵雲が形成される程度の量投入し、爆燃を起こさせて原料金属酸化物粒子材料を得る方法である。高温雰囲気としては２０００℃以上の雰囲気が望ましい。

[0039] ＶＭＣ法の作用について説明すれば以下のようになる。まず、容器中に反応ガスである酸素を含有するガスを充満させ、この反応ガス中で化学炎を形成する。次いで、この化学炎に原料粒子材料を投入して粉塵雲を形成する。すると、化学炎により原料粒子材料表面に熱エネルギーが与えられ、原料粒子材料を構成する金属の表面温度が上昇し、原料粒子材料表面から含有する金属の蒸気が周囲に広がる。この蒸気が酸素ガスと反応して発火し火炎を生じる。この火炎により生じた熱は、更に原料粒子材料の気化を促進し、生じた蒸気と酸素ガスが混合され、連鎖的に発火伝播する。従って、原料粒子材料の粒径は小さいほど比表面積が大きくなり反応性が向上することから投入するエネルギーを少なくできる。

[0040] このように連鎖的な発火が進行することによって原料粒子材料自体も破壊して飛散し、火炎伝播を促す。燃焼後に生成ガスが自然冷却されることにより、原料粒子材料に含まれる金属の雲ができる。得られた原料金属酸化物粒子材料は、バグフィルタや電気集塵器等により捕集される。

[0041] ＶＭＣ法は粉塵爆発の原理を利用するものである。ＶＭＣ法によれば、瞬時に大量の原料金属酸化物粒子材料が得られる。得られる原料金属酸化物粒子材料は、略真球状の形状をなす。投入する原料粒子材料の粒子径、投入量

、火炎温度等を調整することにより、得られる原料金属酸化物粒子材料の粒子径分布を調整することが可能である。また、原料粒子材料としては金属単独であっても良いし、金属酸化物からなる粒子（例えばシリカ）を添加することもできる。同時に投入する金属酸化物粒子は本方法により得られる金属酸化物粒子を採用することで得られる原料金属酸化物粒子材料の純度を保つことができる。

[0042] 原料粒子材料は、シラン化合物、シラザン化合物などにより表面処理を行うこともできる。採用できるシラン化合物の種類は特に限定されず、後述する表面処理工程で用いるものなどが採用できる。

[0043] 原料粒子材料は、キャリア中に分散させた状態で火炎に投入することにより燃焼させる。火炎中への原料粒子材料の投入速度は特に限定されない。キャリアとしては、窒素、アルゴン、空気などの気体や、水、アルコールなどの液体が選択できる。どのように分散するかについては特に限定しないが、液体中に分散させる場合には、火炎中に霧状に噴霧して投入することが好ましい。例えば、全体の体積基準で１０％～８０％程度の量の原料粒子材料が含まれるようにすることが好ましい。

[0044] 火炎としては酸化雰囲気の火炎を採用する。例えば、酸素を過剰に含む雰囲気でＬＰＧ、アンモニア、水素などの可燃性ガスを燃焼させて得られる火炎が挙げられる。また、熱プラズマについても火炎に含まれる。

[0045] 火炎中に投入された金属からなる原料粒子材料は燃焼により気化し、急冷されることによりシリカからなる原料シリカ粒子となる。得られた原料シリカ粒子はバグフィルタなどにより回収される。

・分級工程

分級工程は、粗大粒子の含有量が上述した上限値以下、粒径５μｍ以上の中空粒子含有量が上述した上限値以下の粒度分布になるまで前記原料金属酸化物粒子材料を分級する工程である。粗大粒子は、中実粒子と中空粒子とからなる。

[0046] 分級操作は、気体中又は溶媒中での遠心分離、液中での比重による分離、

乾式又は湿式での篩による方法などがある。一回の分級操作で目的の粒度分布になるまで繰り返し行う。

[0047] 遠心分離は、粗大粒子のうちの中実粒子を除去するのに適した方法である。遠心分離として用いる溶媒は、粘度が低いことが望まれる。例えばメチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、トルエンが挙げられる。ＭＥＫ中に１０質量％～３０質量％程度（特には１５質量％～２５質量％）の濃度で分散させた状態で遠心分離を行うことで高精度に中実な粗大粒子が分離できる。湿式での遠心分離は、スラリーに遠心力を加えて粗大粒子を沈降させて除去することで粗大粒子が分離できる。

[0048] 中空粒子からなる粗大粒子を分離するためには、液中に分散させた後に比重の軽い中空粒子を分離することが好ましい。液中での分離は、分散後に静置したり遠心力を加えたりした後の上澄みに存在する中空粒子を除去することで行うことが好ましい（中空粒子分離工程）。用いられる液体は遠心分離で用いられる液体を同様の物が採用できる。また、粗大粒子のうち中実粒子は速やかに沈降し、中空粒子は沈降が遅いか沈降しないため、上述の粗大粒子の除去のための操作に併せて上澄みを除去することで中実粒子からなる粗大粒子と中空粒子からなる粗大粒子を同時に除去することもできる。

[0049] また、フィルターによる分級を採用する場合は、溶媒中に分散させた分散スラリーの状態で行う。フィルターでの分級操作は複数回行うことが望ましい。複数回行う場合には孔径が大きいフィルターから孔径が小さいフィルターへと変更して行きながらフィルターでの分級操作を行うことが好ましい。

・その他の工程

表面処理工程を採用できる。表面処理工程を行うのは、製造工程により製造された原料金属酸化物粒子材料に対して分級工程の適用前後、適用中の何れの時点で構わない。

[0050] 表面処理工程は、原料金属酸化物粒子材料に対してシラン化合物、シラザン化合物などの表面処理剤により表面処理する工程である。最終的に製造される金属酸化物粒子材料の表面に表面処理剤由来の官能基が導入されたり、

表面処理剤が付着したりされる。

[0051] 表面処理は、直接（液状、気体状何れでも良い）、表面処理剤を粒子の表面に接触させたり、何らかの溶媒中に溶解させた状態で接触させたりすることで行う。表面処理においては、表面処理剤を粒子に接触させた後に加熱することもできる。表面処理工程は、前述の分級工程において液中での分級操作を採用するときには、その液中で行うこともできる。

[0052] 表面処理を行うシ表面処理剤の量は特に限定されない。例えば、表面処理剤としてシラン化合物やシラザン化合物などのような粒子の表面に反応するような物質を採用する場合には、処理対象の粒子の表面に存在するＯＨ基の量を基準として１００％、７５％、５０％、２５％などの量に反応する量を選択することができる。１００％を超える過剰な量（１２０％、１５０％など）を選択することもできる。その場合には粒子の表面に反応していない表面処理剤が残存する。

[0053] シラン化合物としては特に限定されず、フェニル基、アルキル基、ビニル基、メタクリル基、エポキシ基、フェニルアミノ基、アミノ基、スチリル基などを有するものが挙げられる。

（樹脂組成物）

本実施形態のスラリー組成物は上述の金属酸化物粒子材料を樹脂材料（樹脂材料前駆体も含む）中に分散させたものである。金属酸化物粒子材料と樹脂材料との混合比は特に限定しない。樹脂材料としては特に限定しないが、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂などが挙げられる。硬化前の樹脂材料前駆体であっても良い。

（スラリー組成物）

本実施形態のスラリー組成物は上述の金属酸化物粒子材料と液状の分散媒（溶媒、樹脂材料前駆体等）とを混合したものである。金属酸化物粒子材料と分散媒との混合比は特に限定しない。分散媒としては前述の樹脂材料の前駆体の他、ＭＥＫ、ＭＩＢＫ、ヘキサン、イソプロパノールなどのアルコールなどが挙げられる。

実施例

[0054] 本発明の金属酸化物粒子材料及びその製造方法について以下実施例に基づき詳細に説明を行う。

（試験例１）

金属ケイ素からなる原料粒子材料を高温雰囲気下に投入して爆燃した後に、冷却することでレーザー回折粒度分布測定によるＤ５０が２．０μｍ、比表面積が２．０ｍ^2／ｇのシリカからなる原料金属酸化物粒子材料を得た（製造工程）。

[0055] 原料金属酸化物粒子材料に対してサイクロンを用いて粒径５μｍ以上の粗大粒子を含有量が３００ｐｐｍ以下となるまで除去した（分級工程）。粗大粒子を除去した後、得られた粒子材料１００ｇを５００ｍＬプラスチック容器に入れ、溶媒としてイソプロピルアルコール５０ｇを投入し粒子が均一に分散するように市販のホモジナイザーで５分間分散を行いスラリーを作成した。その後スラリーを１．２時間静置し、上澄み層（液面から１ｃｍ、深さ方向の９５％）をスポイトを用いて除去した。上澄み層には、中空粒子と中実粒子との比重差から上澄み層に集まった中空粒子が存在したため、中空粒子が効果的に除去できた（分級工程のうちの中空粒子分離工程）。

[0056] 上澄み層を除去した残部を金属性のバット容器に移し準防爆式乾燥機にて１３０℃で８時間の乾燥を実施したところ、４１ｇの金属酸化物粒子材料を得た。その後、樹脂材料と混合時の粘度を低下させるため、表面処理剤としての３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理を行い（表面処理工程）、本試験例の試験試料とした。

（試験例２）

中空粒子分離工程を実施していない以外は試験例１と同じ操作により金属酸化物粒子材料を調製し、本試験例の試験試料とした。

（試験例３）

中空粒子分離工程及び表面処理工程を実施していない以外は試験例１と同じ操作により金属酸化物粒子材料を調製し、本試験例の試験試料とした。

（試験例４）

原料に破砕状のシリカを用い、溶融火炎中に投入して球状化したＤ５０が３．５μｍ、比表面積が１．５ｍ^2／ｇ、試験例１の方法に準じて１０μｍ以上の粗大粒子を除去して調製した金属酸化物粒子材料を本試験例の試験試料とした。

（試験例５）

原料に破砕状のシリカを用い、溶融火炎中に投入して球状化したＤ５０が５．０μｍ、比表面積が５．０ｍ^2／ｇ、試験例１の方法に準じて１０μｍ以上の粗大粒子を除去して調製した金属酸化物粒子材料を本試験例の試験試料とした。

（試験例６）

原料に破砕状のシリカを用い、溶融火炎中に投入して球状化したＤ５０が１０μｍ、比表面積が３．５ｍ^2／ｇ、試験例１の方法に準じて２５μｍ以上の粗大粒子を除去して調製した金属酸化物粒子材料を本試験例の試験試料とした。

（試験例７）

特開２０２１－１６１００８の試験例１に基づき金属酸化物粒子材料（Ｄ５０が１５０ｎｍ、Ｄ１００が２７０ｎｍ、比表面積が２１．３ｍ^2／ｇ、２μｍ以上の中空粒子が１０４個／０．１ｇ（＝１０個／１０ｍｇ））に３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いて表面処理を実施し、本試験例の試験試料とした。

[0057] 特開２０２１－１６１００８の試験例１は以下の通りである。原料粒子材料としては、ＶＭＣ法により製造されたシリカからなり、体積平均粒径３００ｎｍ、比表面積１７．８ｍ^2／ｇのものを採用した。

[0058] この原料粒子材料についてシラン化合物としてのＮ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシランにて表面処理を行った。シラン化合物の量は原料粒子材料の質量を基準として２％とした。

[0059] 得られた粒子材料をＭＥＫ中に分散し固形分濃度２０質量％の分散液を得

た。この分散液に対して、遠心場におけるデカンテーションにより遠心加速度：１７００Ｇ、滞留時間２．８分間の条件で粗大粒子の沈降・除去を実施した。（遠心場滞留時間：分）／（分級スラリー粘度：ｍＰａ・ｓ）が１．４、（遠心加速度：Ｇ）／（分級スラリー粘度：ｍＰａ・ｓ）が８５０であった。その後、５μｍ、３μｍ、１μｍの孔径をもつフィルターを用いてそれぞれ１回ずつ分級を行い、中空粒子の除去を実施した。分級後の分散液を１６０℃の乾燥機中で３０分間静置して乾燥させて乾燥した金属酸化物粒子材料を本試験例の試験試料とした。

（試験例８）

撹拌機を備えた５００ｍＬ反応容器を恒温槽にセットし、エタノール４３ｇ、水４６ｇ、および２５質量％アンモニア水５１ｇを入れ、撹拌機で混合しながら５０℃に加温した。次いでこの混合液を攪拌しながら、テトラエトキシシラン１０５ｇを１１分かけて連続的に添加した。添加後にその溶液をろ過し、シリカ粒子を得た。その後準防爆式乾燥機で１３０℃で８時間乾燥し、次いで焼成炉を用いて１０００℃で１２時間の焼成を行った。焼成時の昇温時間は２時間とし、１２時間の保持時間を経て自然降温した。得られた金属酸化物粒子材料は、球状で、Ｄ５０は０．７μｍであった。この金属酸化物粒子材料を本試験例の試験試料とした。

（試験例９）

エタノールを７５ｇに変更した点以外は、試験例８と同じ製法で金属酸化物粒子材料を調製し、本試験例の試験試料とした。得られた金属酸化物粒子材料は球状で、Ｄ５０は１．０μｍであった。

（試験例１０）

エタノールを１００ｇに変更した点以外は、試験例８と同じ製法で金属酸化物粒子材料を調製し、本試験例の試験試料とした。得られた金属酸化物粒子材料は球状で、Ｄ５０は２．０μｍであった。

（試験例１１）

ＶＭＣ法により得られた原料粒子材料（シリカ、体積平均粒径２．０μｍ

）をイソプロピルアルコール中に高圧式の分散機を用いて分散し、固形分濃度３０質量％の分散液（分散スラリー）を得た。

[0060] 分散液中の粒径による沈降速度の違いを利用し遠心分離機により３μｍ以上の中実粗粒を取り除いた。

[0061] 次に７μｍ、５μｍ、３μｍの孔径をもつフィルターを用いてそれぞれ１回ずつ分級を行い、中空粒子も含めて３μｍ以上の粗大粒子を除去し、分級後のスラリー組成物とした。分級後の分級スラリーを乾燥機を用いて乾燥したシリカ粒子材料を本実施例の試験試料とした。

（試験例１２）

分級工程として中空粒子除去工程のみを行い、表面処理工程を行っていないこと以外は試験例１と同じ金属酸化物粒子材料を本試験例の試験試料とした。

（試験例１３）

試験例１の製造工程で得られた原料金属酸化物粒子材料１００ｇに対して、試験例１の中空分離工程を行った後そのまま乾燥させ試料１００ｇに対し、試験例１の中空粒子分離工程後に乾燥させただけの試料１０ｇを混合し本試験例の試験試料とした。

（試験例１４）

中空粒子分離工程に代えて、孔径５μｍのフィルターを３回通過させる工程を採用した以外は試験例１と同様にして得られた金属酸化物粒子材料を本試験例の試験試料とした。なお、フィルターを一回通過させたのみの試料では中空粒子の含有量が４２００個／１０ｍｇであった。

（試験例１５）

中空粒子分離工程に代えて、孔径５μｍのフィルターを２回通過させる工程を採用した以外は試験例１と同様にして得られた金属酸化物粒子材料を本試験例の試験試料とした。なお、フィルターを一回通過させたのみの試料では中空粒子の含有量が９８０個／１０ｍｇであった。

（評価）

各試験例の試験試料について、Ｄ５０、比表面積（ＳＳＡ）、除去した粗大粒子の粒径の下限値（トップカットポイント）、メタクリルシランによる表面処理の有無、エポキシ樹脂に充填したときの粘度、粒径５μｍ以上の粗大粒子の含有量、粒径５μｍ以上の中空粒子の含有量、半導体パッケージを制作したときの不良率をそれぞれ表１に示す。

[0062] Ｄ５０は、レーザー回折粒度分布測定により測定した値である。ＳＳＡは、窒素ガスを用いてＢＥＴ法により測定した値である。エポキシ樹脂に充填したときの粘度は、試験試料をエポキシ樹脂（日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社製、ＺＸ－１０５９）中に固形分濃度６０質量％の濃度で均一に分散させたときの２５℃における粘度である（せん断速度が１ｓ$^{-1}$）。

[0063] 粗大粒子、中空粒子の含有量は、液体中に試験試料を分散させた状態で画像解析により計数した値から算出した。粗大粒子数については、試験試料を分散媒としてのＭＥＫ中に３質量％の濃度で分散させた分散液中に含まれる粗大粒子の数を画像処理装置（シスメックス株式会社：ＦＰＩＡ－３０００）を用いて計数した。計数した分散液の量は、試験試料１０ｇが分散されている量とした。

[0064] 中空粒子数については、特開２０２２－１１７３９８号公報の００４６段落に記載の方法を用いて測定を実施した。具体的には中空粒子の検出装置として、画像解析粒度分布計（ＩＦ－３２００　ジャスコインターナショナル社製）を用いた。まず、トルエン：アセトン＝３：１（質量比）で調整した混合液を分散媒として、試験試料濃度が３０ｍｇ／ｍＬとなる試験液を調製した。その後、得られた試験液に超音波処理を２分間実施した。各試験液を上記検出装置にて画像検出し、試験試料中の中空粒子の数をカウントした（１０ｍｇ中の中空粒子の数を個数で表した）。また、各中空粒子の長軸を測定し、平均値を求めた。なお検出装置のレンズ倍率は４倍のものを使用し、測定部のスペーサー厚みを３００μｍとした。画像撮影は装置に搭載されているＣＭＯＳカメラを用いて、シリカ１０ｍｇ分に相当する量になるまで撮影を繰り返し、得られた画像を解析した。得られた画像のうち、中空粒子だ

けを抽出するために、円形度９５％以上の結果のみを抽出して解析した。ここで粗大粒子数は５００ｐｐｍ以上、中空粒子数は１００００個以上であった場合に「××」と記載した。

[0065] 半導体パッケージを制作したときの不良率は、各種試験試料を液状樹脂と硬化剤と混錬し加熱硬化して得られた硬化物を研磨したサンプルの１ｃｍ×１ｃｍの範囲をマイクロスコープで観察した際に、確認された５μｍ以上サイズの中空粒子の個数から算出した。硬化物の調製は、試験試料１６ｇに対して、ＺＸ－１０５９を３．８ｇ、硬化剤エタキュア３００（三井化学ファイン株式会社）を１ｇ配合し、１７５℃　２ｈ加熱し硬化させて行った。

[0066] 確認された５μｍ以上サイズの中空の個数が１０個未満を「良」、１０個～３００個未満を「可」、３００個以上を「悪い」とした。液状樹脂と硬化剤と混錬した際の粘度が１７０Ｐａ・ｓ以上と非常に高いものはＰＫＧ化不可とした.

[0067] [表1]

項目	試験例1	試験例2	試験例3	試験例4	試験例5	試験例6	試験例7	試験例8
D50（μm）	1.8	1.8	1.8	3.5	5	10	0.2	0.7
SSA（m2/g）	3.8	3.8	3.8	1.5	4	3	25	3.8
トップカットポイント（μm）	5	5	5	10	20	25	2	－
表面処理（メタクリルシラン）の有無	有	有	無	有	有	有	有	有
エポキシ樹脂（ZX-1059）への充填性 @60wt%（Pa・s）	50	50	200	50	30	20	3200	××
亜麻仁油吸油量(g/粉15g)	2.2	2.2	2.2	3.9	－	2.1	4.9	5.9
5μm以上粗粒含有量（ppm/10g）	10	10	10	××	××	××	10	10
5μm以上径中空粒子含有量（個/10mg）	72	4200	4200	××	××	××	10	23
パッケージの不良率（-）	良	悪い	PKG化不可	悪い	悪い	悪い	PKG化不可	PKG化不可

項目	試験例9	試験例10	試験例11	試験例12	試験例13	試験例14	試験例15
D50（μm）	1.0	2.0	1.2	2.0	2.0	1.6	2.0
SSA（m2/g）	2.7	1.3	5.0	2.0	2.0	4.2	3.6
トップカットポイント（μm）	－	－	3	5	5	5	5
表面処理（メタクリルシラン）の有無	有	有	有	有	有	有	有
エポキシ樹脂（ZX-1059）への充填性 @60wt%（Pa・s）	15000	10000	180	400	400	60	45
亜麻仁油吸油量(g/粉15g)	5.7	5.0	3.4	2.8	2.8	2.2	2.2
5μm以上粗粒含有量（ppm/10g）	10	10	10	10	10	10	10
5μm以上径中空粒子含有量（個/10mg）	40	45	31	100	4000	65	980
パッケージの不良率（-）	PKG化不可	PKG化不可	PKG化不可	PKG化不可	PKG化不可	良	可

表より明らかなように、試験例１及び１４、１５がパッケージ不良率が低く、半導体パッケージ用封止材用フィラーとして優れた性能を発揮できるこ

とが分かった。この２つの試験例は以下に示す要件（１）－（５）をすべて満たすものであり、それらの要件を満たすことで半導体パッケージ用封止材用フィラーとして高い性能を発揮できるものと推察できた。

[0068] （１）Ｄ５０が１．０μｍ以上５．０μｍ以下に該当する試験例１－５、９－１５、（２）ＳＳＡが１．０m^2／ｇ以上３０m^2／ｇ以下に該当する試験例１－１５、（３）粒径が５μｍ以上の粗大粒子の含有量が３００ｐｐｍ以下に該当する試験例１－３、７－１５、（４）粒径が５μｍ以上の中空粒子含有量が４０００個／１０ｍｇ以下に該当する試験例１、７－１５、（５）固形分濃度が６０質量％で樹脂材料に充填した際の樹脂組成物の粘度が１７０Ｐａ・ｓ以下（せん断速度が１s^{-1}）に該当する試験例１、２、４－６、１４、１５である。

請求の範囲

[請求項1] 金属酸化物を主成分とし、

レーザー回折粒度分布測定によるＤ５０が１．０μｍ以上５．０μｍ以下、

比表面積が１．０ｍ^2／ｇ以上３０ｍ^2／ｇ以下、

粒径が５μｍ以上の粗大粒子の含有量が３００ｐｐｍ以下、

粒径が５μｍ以上の中空粒子含有量が４０００個／１０ｍｇ以下、

固形分濃度が６０質量％で樹脂材料に充填した際の樹脂組成物の粘度が１７０Ｐａ・ｓ以下（せん断速度が１ｓ$^{-1}$時）である、

金属酸化物粒子材料。

[請求項2] シラン化合物により表面処理されている請求項１に記載の金属酸化物粒子材料。

[請求項3] 粒径が２μｍ以上の中空粒子含有量が４０００個／１０ｍｇ以下である請求項１又は２に記載の金属酸化物粒子材料。

[請求項4] 亜麻仁油吸油量が２．７ｇ／１５ｇ以下である請求項１～３のうちの何れか１項に記載の金属酸化物粒子材料。

[請求項5] 請求項１～４のうちの何れか１項に記載の金属酸化物粒子材料と、前記金属酸化物粒子材料を分散する前記樹脂材料とを有する樹脂組成物からなる樹脂組成物。

[請求項6] 請求項１～４のうちの何れか１項に記載の金属酸化物粒子材料と、前記金属酸化物粒子材料を分散する分散媒とを有するスラリー組成物。

[請求項7] 請求項１～４のうちの何れか１項に記載の金属酸化物粒子材料を製造する製造方法であって、

前記金属酸化物粒子材料を構成する金属を主成分とする原料粒子材料を高温酸化雰囲気を通過させて爆燃させた後に、冷却することでＤ５０が１．０μｍ以上５．０μｍ以下の原料金属酸化物粒子材料を製造する製造工程と、

粒径５μｍ以上の粗大粒子の含有量が３００ｐｐｍ以下、粒径５μｍ以上の中空粒子含有量が４、０００個／１０ｍｇ以下になるまで前記原料金属酸化物粒子材料を分級する分級工程と、

を有する、

金属酸化物粒子材料の製造方法。

[請求項8] 前記分級工程は、前記原料金属酸化物粒子材料を液状の分散媒中に分散させて比重が小さい前記中空粒子を分離する中空粒子分離工程をもつ請求項７に記載の金属酸化物粒子材料の製造方法。

[請求項9] 前記高温酸化雰囲気の温度は２０００℃以上である請求項７又は８に記載の金属酸化物粒子材料の製造方法。

[請求項10] 請求項１～４のうちの何れか１項に記載の金属酸化物粒子材料からなる半導体パッケージ用封止材用フィラー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/025142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/18(2006.01)i; ***C08K 3/36***(2006.01)i; ***C08L 101/00***(2006.01)i
FI: C01B33/18 E; C08K3/36; C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B33/18; C08K3/36; C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/167618 A1 (TOKUYAMA CORPORATION) 06 September 2019 (2019-09-06) claims 1-11, paragraphs [0002]-[0007], [0048]-[0050], [0055]-[0083]	1-10
A	JP 2016-079061 A (ADMATECHS CO., LTD.) 16 May 2016 (2016-05-16) claims 1-8, paragraphs [0006]-[0012], [0062]-[0077], [0079]-[0093]	1-10
A	JP 2017-222569 A (ADMATECHS CO., LTD.) 21 December 2017 (2017-12-21) claims 1-8, paragraphs [0002]-[0003], [0074]-[0091]	1-10
A	JP 2007-070159 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 22 March 2007 (2007-03-22) claims 1-9	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 September 2023	**26 September 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/025142

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/167618 A1	06 September 2019	CN 111629998 A	
		KR 10-2020-0127159 A	
JP 2016-079061 A	16 May 2016	(Family: none)	
JP 2017-222569 A	21 December 2017	(Family: none)	
JP 2007-070159 A	22 March 2007	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/025142

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 33/18(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i
FI: C01B33/18 E; C08K3/36; C08L101/00

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B33/18; C08K3/36; C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2019/167618 A1 (株式会社トクヤマ) 06.09.2019 (2019-09-06) 請求項1-11,段落[0002]-[0007],[0048]-[0050],[0055]-[0083]	1-10
A	JP 2016-079061 A (株式会社アドマテックス) 16.05.2016 (2016-05-16) 請求項1-8,段落[0006]-[0012],[0062]-[0077],[0079]-[0093]	1-10
A	JP 2017-222569 A (株式会社アドマテックス) 21.12.2017 (2017-12-21) 請求項1-8,段落[0002]-[0003],[0074]-[0091]	1-10
A	JP 2007-070159 A (電気化学工業株式会社) 22.03.2007 (2007-03-22) 請求項1-9	1-10

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
13.09.2023	26.09.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
森坂　英昭 4G 4760

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/025142

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/167618 A1	06.09.2019	CN 111629998 A	
		KR 10-2020-0127159 A	
JP 2016-079061 A	16.05.2016	（ファミリーなし）	
JP 2017-222569 A	21.12.2017	（ファミリーなし）	
JP 2007-070159 A	22.03.2007	（ファミリーなし）	