202302744

(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 202302744 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：111112302 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl.： *C08K7/26 (2006.01)* *C08L63/00 (2006.01)*
C01B33/18 (2006.01) *B01J2/04 (2006.01)*

(30)優先權：2021/03/31 日本 2021-060588

(71)申請人：日商日揮觸媒化成股份有限公司 (日本) JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD. (JP)
日本

(72)發明人：江上美紀 EGAMI, MIKI (JP) ；谷口正展 TANIGUCHI, MASANOBU (JP) ；荒金宏忠 ARAKANE, HIROTADA (JP) ；村口良 MURAGUCHI, RYO (JP)

(74)代理人：許世正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

粉體及其製造方法、以及樹脂組合物的製造方法

(57)摘要

本發明涉及一種粉體，所述粉體包含無孔外殼的內部具有空腔的空心顆粒。粉體的平均粒徑（D50）為 2.0μm~10.0μm，粒徑小於 2.0μm 的微小顆粒的含量在 20 體積%以下。當粉體懸浮在水中時，漂浮顆粒為 7.0 質量%~25.0 質量%、懸浮顆粒為 0~4.0 質量%、沉降顆粒為 71.0 質量%~93.0 質量%。

202302744

【發明摘要】

【中文發明名稱】　粉體及其製造方法、以及樹脂組合物的製造方法

【中文】

本發明涉及一種粉體，所述粉體包含無孔外殼的內部具有空腔的空心顆粒。粉體的平均粒徑（D50）為 2.0μm~10.0μm，粒徑小於 2.0μm 的微小顆粒的含量在 20 體積%以下。當粉體懸浮在水中時，漂浮顆粒為 7.0 質量%~25.0 質量%、懸浮顆粒為 0~4.0 質量%、沉降顆粒為 71.0 質量%~93.0 質量%。

【指定代表圖】　無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】　粉體及其製造方法、以及樹脂組合物的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明涉及適用於半導體絕緣材料的填充物的粉體。特別地，涉及包含無孔外殼的內部具有空腔的空心顆粒的粉體。

【先前技術】

【0002】 近年來，資訊通訊向高速·大容量化發展。因此，用於通訊設備的材料要求低介電常數(低 Dk)和低介電耗損正切(誘電正接)(低 Df)。例如，在安裝半導體元件的印刷布線板上要求具有低介電常數和低介電耗損正切的絕緣材料。如果絕緣材料的介電常數高，則會產生介電損耗。此外，如果絕緣材料的介電耗損正切高，則不僅會造成介電損耗，還有可能增加發熱量。

【0003】 為了實現絕緣材料的低介電常數化和低介電耗損正切化，正在開發作為絕緣材料主體的樹脂材料。作為這樣的樹脂材料，提出了環氧類樹脂、聚苯醚類樹脂、氟類樹脂等(例如參見專利文獻 1~專利文獻 5)。

【0004】 對於這樣的樹脂材料，從耐久性(剛性)和耐熱性等觀點來看會添加填充物。作為填充物，已知使用二氧化矽、氮化硼、滑石、高嶺土、黏土、雲母、氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦等

金屬氧化物（例如參見專利文獻 3）。

【0005】 專利文獻

專利文獻 1：WO2009/041137 號

專利文獻 2：日本特表 2006-516297 號公報

專利文獻 3：日本特開 2017-057352 號公報

專利文獻 4：日本特開 2001-288227 號公報

專利文獻 5：日本特開 2019-172962 號公報

【發明內容】

【0006】 在作為填充物使用的材料中，二氧化矽在低介電常數和低介電耗損正切方面優異。然而，由於資料通訊的大容量化和高速處理化在急速發展，因此進一步要求低介電常數化和低介電耗損正切化。

【0007】 本發明的發明人發現，不含微小顆粒且滿足規定條件的空心顆粒可以實現絕緣材料的低介電常數化和低介電耗損正切化。

【0008】 即，本發明所述的粉體包含無孔外殼的內部具有空腔的空心顆粒，平均粒徑（D50）為 2.0μm~10.0μm，粒徑小於 2.0μm 的微小顆粒的含量在 20 體積%以下。當該粉體懸浮在水中時，漂浮顆粒為 7.0 質量%~25.0 質量%、懸浮顆粒為 0~4.0 質量%、沉降顆粒為 71.0 質量%~93.0 質量%。

【0009】 此外，本發明所述的粉體的製造方法具有以下工序：

將矽酸鹼水溶液在熱風氣流中進行噴霧乾燥來製備顆粒的第一工序；除去顆粒中所含的鹼的第二工序；以及，對除去鹼的顆粒進行燒製的第三工序，在第一工序和第三工序之間設置有除去小於2.0μm的微小顆粒的分級工序。

【0010】 本發明的粉體能夠實現絕緣材料的低介電常數化和低介電耗損正切化，進而能夠實現半導體傳輸速度的高速化和傳輸損耗的降低。

【圖式簡單說明】

【0011】 無。

【實施方式】

【0012】 本發明的粉體包含無孔外殼的內部具有空腔的空心顆粒，平均粒徑為2.0μm~10.0μm。進一步地，粒徑小於2.0μm的微小顆粒的含量在20體積%以下。當該粉體懸浮在水中時，漂浮顆粒為7.0質量%~25.0質量%、懸浮顆粒為0~4.0質量%、沉降顆粒為71.0質量%~93.0質量%。在本發明的粉體中，除空心顆粒之外還可能含有少量的實心顆粒。這是因為在製造空心顆粒時，有可能偶然地製作出實心顆粒。由於內部沒有空腔的實心顆粒的比重大，因此基本上認為是潛在於沉降顆粒中。優選粉體中包含的顆粒的90質量%以上為空心顆粒。

【0013】 在本文中，將懸浮於水中時在水中分散的顆粒作為懸浮顆粒，將漂浮在上層（水面附近）而存在的比重輕的顆粒作

為漂浮顆粒。這樣的漂浮顆粒通常具有高空隙率。因此，添加在樹脂材料中的漂浮顆粒越多，樹脂產品的介電常數和介電耗損正切越低。此外，一般而言，空隙率越高的顆粒，粒徑越大（粒徑越小，空隙率越低）。因此，將漂浮顆粒的量控制在顆粒整體的7.0質量%~25.0質量%時將控制（降低）粗顆粒的量。由於不存在很多粗顆粒，因此用於使樹脂產品（絕緣材料等）成型的樹脂組合物具有良好的過濾性和注入性。因此，成型後的樹脂產品的表面光滑性得以提高。由於微小顆粒的空隙率低，因此通過減少粒徑小於2.0μm的顆粒（微小顆粒）的含量，即使不增加空隙率高的大顆粒也能降低介電常數。此外，微小顆粒少的話，所有顆粒的總表面積就會變小。結果，由於SiOH基團的量變少，因此可以降低介電常數和介電耗損正切。

【0014】 由此，通過將本發明的粉體作為填充物使用，能夠提高成型用的樹脂組合物的過濾性和注入性，得到表面平滑性好的樹脂產品。另外，微小顆粒少的粉體附著性變低，流動性提高。因此，提高了處理性和分散性。

【0015】 微小顆粒的含量優選為15體積%以下、較優選為10體積%以下、進一步優選為5體積%以下、最優選為3體積%以下。

【0016】 由於漂浮顆粒的外殼厚度(t)和粒徑(d)的比值(t/d)小，因此有顆粒強度較低的傾向。因此，從將樹脂材料和顆粒混

合的工序到使樹脂產品成型之間（即，製造過程中），顆粒有破裂的可能。破裂的顆粒在妨礙低介電常數化和低介電耗損正切化的同時，也會使樹脂組合物的流動性變差，成為降低樹脂產品（成型物）均勻性、使樹脂產品內部產生孔隙的原因。然而，通過控制漂浮顆粒的量，能夠抑制顆粒的破裂。

【0017】 此外，通過控制漂浮顆粒的量，可以在確保高空隙率顆粒所具有的優選特性（例如低介電常數化和低介電耗損正切化）的同時，將高空隙率顆粒所具有的非優選特性（例如破裂的產生）抑制到不存在問題的程度。漂浮顆粒中存在即使直徑小、空隙率也高的顆粒，這樣的顆粒與大直徑顆粒相比在製造過程中不容易產生破裂，整體上能夠極力抑制高空隙率顆粒所具有的非優選特性。

【0018】 漂浮顆粒的含量優選為 8.0 質量%~24.0 質量%、較優選為 8.0 質量%~23.0 質量%、進一步優選為 8.0 質量%~22.0 質量%、最優選為 8.0 質量%~15.0 質量%。此外，沉降顆粒的含量優選為 72.0 質量%~92.0 質量%、較優選為 73.0 質量%~92.0 質量%、進一步優選為 74.0 質量%~92.0 質量%、最優選為 81.0 質量%~92.0 質量%。

【0019】 此外，粉體的平均粒徑（D50）在 2.0μm~10.0μm 的範圍內。在平均粒徑小於 2.0μm 的情況下，由於富含微小顆粒，因此比表面積變高（高的 SiOH 基團含量），難以獲得優異的介

電特性。此外，平均粒徑大於 10μm 的粉體不適合用於半導體用途。在半導體用途的情況下，平均粒徑優選為 2.5μm~10.0μm、較優選為 3.0μm~10.0μm。

【0020】 此外，最大粒徑（D100）優選為 50μm 以下、較優選為 40μm 以下、進一步優選為 30μm 以下。最大粒徑（D100）優選為平均粒徑（D50）的 10 倍以下、較優選為 8 倍以下。通常為 2 倍以上，如果滿足本發明的要求，也可以大於 5 倍。

【0021】 粉體的空隙率優選為 20 體積%以上、較優選為 30 體積%以上、進一步優選為 40 體積%以上。此外，優選為 70 體積%以下、較優選為 65 體積%以下、進一步優選為 60 體積%以下、最優選為 55 體積%以下。通過這樣的間隙率，能夠在實現低介電常數化和低介電耗損正切化的同時，將顆粒強度保持在規定以上，有效地抑制顆粒的破裂。

【0022】 在本文中，對於構成粉體的顆粒，以二氧化矽為主成分的二氧化矽類顆粒是適合的。因此，除二氧化矽之外，粉體中所含的空心顆粒（外殼）還可含有氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦等無機氧化物。顆粒中的二氧化矽的含量優選在 70 質量%以上、較優選在 90 質量%以上、進一步優選在 95 質量%以上、特別優選實質上僅由二氧化矽構成。

【0023】 [樹脂組合物]

【0024】 通過添加上述粉體和樹脂材料來製備樹脂組合物。

這樣的樹脂組合物是半導體等電子材料的絕緣材料，具體而言，可以用於形成印刷佈線板（包括剛性基板和可撓性基板）的覆銅積層板、半固化片（プリプレグ）、堆積膜（ビルドアップフィルム）等。此外，可以用於模壓樹脂（モールド樹脂）、模壓底部填充劑（モールドアンダーフィル）、底部填充劑（アンダーフィル）等半導體封裝相關材料和可撓性基板用黏接劑等。

【0025】 作為樹脂，可以使用一般用於半導體等電子材料的固化性樹脂。也可以是光固化樹脂，但優選為熱固化樹脂。作為固化性樹脂，可以舉出環氧類樹脂、聚苯醚類樹脂、氟類樹脂、聚醯亞胺類樹脂、雙順丁烯二醯亞胺類樹脂、丙烯酸類樹脂、甲基丙烯酸類樹脂、矽酮類樹脂、BT 樹脂、氰酸酯類樹脂等。進一步地，作為環氧類樹脂，可以舉例示出雙酚型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、三酚基甲烷型環氧樹脂、具有聯苯骨架的環氧樹脂、具有萘骨架的環氧樹脂、雙環戊二烯苯酚酚醛清漆樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、雜環型環氧樹脂、鹵代環氧樹脂。這些樹脂可以單獨使用，也可以兩種以上混合使用。

【0026】 在樹脂組合物中，優選以 10/100~95/100 的質量比（A/B）包含粉體 A 和固化性樹脂 B。由此，能夠在維持流動性等樹脂組合物的特性的同時，充分發揮作為填充物的功能。質量比（A/B）較優選為 30/100~80/100。

【0027】 進一步地，樹脂組合物優選含有酚化合物、胺化合物、酸酐等固化劑。在使用環氧樹脂作為固化性樹脂的情況下，作為固化劑，可以舉出 1 分子中具有 2 個以上酚性羥基的樹脂（雙酚型樹脂、酚醛清漆型樹脂、三酚基甲烷型樹脂、甲階型酚醛樹脂、苯酚芳烷基樹脂、聯苯型酚醛樹脂、萘型酚醛樹脂、環戊二烯型酚醛樹脂等酚醛樹脂）和甲基六氫鄰苯二甲酸、甲基四氫鄰苯二甲酸、甲基納迪克酸酐等的酸酐。根據需要，可以在樹脂組合物中添加各種添加劑（著色劑、應力緩和劑、消泡劑、流平劑、偶聯劑、阻燃劑、固化促進劑等）。

【0028】 樹脂組合物的製造方法可以應用以往已知的方法。例如，混合固化性樹脂、粉體、固化劑、添加劑等，用輥壓機等進行混煉。將得到的樹脂組合物塗布在基底上，通過熱、紫外線等使其固化。

【0029】 [粉體的製造方法]

【0030】 本發明的粉體的製造方法具有以下工序：將矽酸鹼水溶液在熱風氣流中進行噴霧乾燥來製備顆粒的第一工序；除去所製備的顆粒中所含的鹼的第二工序；以及，對除去鹼的顆粒進行燒製的第三工序，在第一工序和第三工序之間設置有對顆粒進行分級以除去小於 2.0μm 的微小顆粒的工序（分級工序）。另外，也可以在各工序之間設置乾燥工序等其它工序。通過這樣的工序，能夠得到上述粉體。

【0031】 一般認為，在通過燒製對顆粒進行製造的情況下，為了調整粒徑，優選在燒製後進行分級處理。然而，在本文中，特意在燒製前進行分級處理。在不進行分級處理而進行燒製工序的情況下，燒製在存在應去除的微小顆粒的狀態下進行，微小顆粒會與其它顆粒一起燒結。因此，之後進行分級處理也不能去除微小顆粒。如果在燒製之前進行分級處理，則可以可靠地減少微小顆粒。由此，能夠更可靠地實現顆粒的低介電常數化·低介電耗損正切化，得到與資料通訊高速化相符合的顆粒。另外，也可以在燒製後再次進行分級處理。以下詳細說明各工序。

【0032】 （第一工序）

【0033】 在該工序中，將矽酸鹼水溶液在熱風氣流中進行噴霧乾燥，造粒得到二氧化矽類顆粒。另外，該工序是為了得到空心顆粒而進行的，但很難將所有顆粒變成空心顆粒，因此在造粒得到的二氧化矽類顆粒中，有可能最終也含有實心顆粒。在這種情況下，經過後述的工序得到的粉體中也包含實心顆粒。然而，如果粉體具有上述特性，則即使包含實心顆粒，也能得到期待的效果。

【0034】 矽酸鹼的 SiO_2 和 M_2O（M 為鹼金屬）的莫耳比（SiO_2/M_2O）優選為 1~5，較優選為 2~4。當該莫耳比小於 1 時，由於鹼量過多，即使在鹼除去工序中進行酸清洗，也很難完全將其除去。進一步地，由於噴霧乾燥品的潮解性變大，難以得到所

期望的空心顆粒。當該莫耳比大於 5 時，矽酸鹼的可溶性降低，難以製備水溶液。即使能夠製備水溶液，也有通過噴霧乾燥不能形成空心顆粒的情況。

【0035】 作為矽酸鹼水溶液的 SiO_2 的濃度優選為 1 質量%~30 質量%，較優選為 5 質量%~28 質量%。即使小於 1 質量%也可以製造，但生產性顯著降低。如果大於 30 質量%，則作為矽酸鹼水溶液的穩定性會顯著降低，變為高黏性，有時不能噴霧乾燥。即使可以噴霧乾燥，也有粒徑分布、外殼厚度等變得極不均勻、得到的顆粒的用途受到限制的情況。作為矽酸鹼，可以使用在水中可溶的矽酸鈉、矽酸鉀。優選矽酸鈉。

【0036】 作為噴霧乾燥方法，例如，可以採用旋轉盤法、加壓噴嘴法、雙流體噴嘴法等以往已知的方法。在本文中，雙流體噴嘴法是合適的。

【0037】 在噴霧乾燥中，噴霧乾燥器的入口溫度優選為 300℃~600℃，較優選為 350℃~550℃。此外，出口溫度優選為 120℃~300℃，較優選為 130℃~250℃。通過這樣的溫度設定，可以穩定地獲得空心顆粒。

【0038】 （第二工序）

【0039】 接著，除去在第一工序中造粒得到的顆粒中所含的鹼。通過加入酸中和來除去的方法是適合的。優選將顆粒浸漬在酸溶液中進行處理。此時，酸的莫耳數（Ma）和顆粒中的 M_2O 莫

耳數（Msp）的莫耳比（Ma/Msp）優選為 0.6~4.7、進一步優選為 1~4.5。在該莫耳比小於 0.6 的情況下，酸的量相對於 M_2O 過少。因此，不會進行認為在除去鹼的同時會發生的矽酸的二氧化矽骨架化，顆粒會部分溶解，存在溶解的矽酸鹼會凝膠化的情況。即使莫耳比大於 4.7，二氧化矽骨架化也不會進一步進行，過量酸並不經濟。

【0040】 此外，優選使顆粒的濃度（以 SiO_2 計）為 1 質量%~30 質量%而浸漬在酸水溶液中。在小於 1 質量%的情況下，鹼除去和清洗性雖沒有問題，但製造效率降低。如果大於 30 質量%則濃度過濃，鹼除去、清洗效率會降低。進一步優選為 5 質量%~25 質量%。

【0041】 向酸水溶液中浸漬的條件只要能將鹼除去到所期望的量就不受到特別限制，通常處理溫度為 5℃~100℃，處理時間為 0.5 小時~24 小時。其後，優選用以往已知的方法進行清洗。例如，用純水過濾清洗。另外，也可以根據需要反復進行上述酸處理和清洗。

【0042】 鹼除去後鹼（M）的殘留量（質量比例）優選為 300ppm 以下、較優選為 200ppm 以下、進一步優選為 100ppm 以下。通過在該工序中充分除去鹼，能夠防止在後續工序中顆粒黏著，並防止燒製工序中燒結顆粒的產生。此外，已知鹼的殘留量（含量）影響介電特性。在該工序中通過充分除去鹼，即使在原料中使用

矽酸鹼水溶液的情況下，也能夠得到可以低介電常數化和低介電耗損正切化的顆粒。

【0043】 另外，最終產品（構成粉體的顆粒）的鹼量也優選上述範圍，通常，與鹼除去工序後的鹼量相同。

【0044】 鹼殘留量以粉體被酸溶解後的物質為樣品，能夠使用原子吸收分光光度計進行測量。使用矽酸鈉時測量 Na，使用矽酸鉀時測量 K。具體在實施例中說明。

【0045】 作為該工序中使用的酸，可以使用無機酸（鹽酸、硝酸、硫酸等）和有機酸（乙酸、酒石酸、蘋果酸等）。適合使用無機酸，特別優選價數大的硫酸。

【0046】 （第三工序）

【0047】 接著，對鹼除去處理後的顆粒進行燒製。燒製溫度優選為 600℃~1200℃，較優選為 900℃~1100℃。在燒製溫度小於600℃的情況下，SiOH 基團的殘留量較多，顆粒的介電耗損正切變高。由此，即使在樹脂中添加也難以得到降低介電耗損正切的效果。在燒製溫度大於 1200℃的情況下，顆粒彼此容易燒結在一起，因此容易產生異形顆粒和粗顆粒。這成為用於形成樹脂組合物的液體的過濾性和注入性降低的原因。

【0048】 （分級工序）

【0049】 通過在第一工序和第三工序之間進行分級處理，可以除去小於 2.0μm 的微小顆粒。在鹼除去之前進行分級處理的情

況下，為了防止空心顆粒吸濕（潮解）而聚集·黏著，需要在造粒後立即進行分級處理。此外，在燒製前進行分級處理的情況下，也可以在鹼除去處理後繼續進行分級處理。

【0050】 通過分級工序，使粒徑小於 2.0μm 的微小顆粒的量減少到 20 體積%以下。優選為 15 體積%以下、較優選為 10 體積%以下、進一步優選為 5 體積%以下、最優選為 3 體積%以下。通過該分級工序，可以將粉體中存在的漂浮顆粒的比例控制在規定範圍內。另外，通常最終產品的微小顆粒和粗顆粒的含量與分級工序後的含量相比沒有太大的變化。

【0051】 該分級工序中分級處理是指以使粉體的粒度一致為目的，根據粒徑將粉體分開的粒度分級。作為該粒度分級的操作，可以舉出流體分級。流體分級可以分為乾式分級和濕式分級。濕式分級是在將顆粒懸浮於水中的狀態下進行分級。由此，在顆粒表面產生 SiOH 基團，有可能對介電特性產生不良影響。因此，優選乾式分級。

【0052】 乾式分級使用的分級機在原理上可以大致分為重力分級機、慣性分級機、離心分級機。利用慣性分級機和離心分級機可以進行更精密的分級。如本發明所示，作為即使對輕顆粒也能精密分級的分級機，可以舉出日鐵礦業公司製造的 Elbow-Jet（エルボージェット）、日本 3M（スリーエム）公司製造的 S G セパレーター、日清エンジニアリング公司製造的 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)工業公司製造的マイクロスピン。在這些之中,優選 Elbow-Jet、Aerofine Classifier。

【0053】 此外,也可以在製造工序中適當地设置乾燥處理工序。乾燥處理可以設置在鹼除去處理和分級處理之間、分級處理和燒製之間、同時設置在上述兩處,或者設置在鹼除去處理和燒製之間。可以根據需要設置多次。此外,也可以在燒製前進行乾燥處理,在乾燥處理和燒製之間進行分級處理。為了更好地享受本發明的效果,優選在乾燥處理後進行分級處理並燒製。作為乾燥處理,加熱乾燥是適合的。乾燥溫度優選為 50℃~400℃、較優選為 50℃~200℃。具體而言,可以舉例示出在 50℃~200℃左右的低溫下花費時間使之乾燥的方法、逐漸使溫度上升使之乾燥的方法、把溫度分成幾個階段變化使之乾燥的方法。

【0054】 進一步地,優選在乾燥後和燒製後的至少一處設置篩分顆粒塊的篩分處理。另外,顆粒塊例如是指粒徑大於 50μm 的顆粒塊,適當地使用能夠去除此類顆粒塊的孔徑(目數)的篩子。

【0055】 實施例

【0056】 以下,具體說明本發明的實施例。

【0057】 [實施例 1]

【0058】 用水玻璃水溶液(SiO_2/Na_2O 莫耳比 3.2、SiO_2 濃度 24 質量%)30000g 在入口溫度 400℃的熱風中進行噴霧來造粒得

到空心顆粒，其中，從兩個流體噴嘴之一以 0.62kg/hr 的流量供應水玻璃水溶液，從另一個噴嘴以 31800L/hr（空/液體積比 63600）的流量供應空氣。此時，出口溫度為 150℃（第一工序）。在第一工序中，也有造粒得到少量實心顆粒的可能性，但並不需要除去實心顆粒再進入下一工序。

【0059】 接著，將該空心顆粒（即，第一工序中造粒得到的顆粒）5000g 浸漬到濃度為 10 質量%的硫酸水溶液 32000g 中，攪拌 15 小時。固體成分（SiO_2）濃度為 10.2 質量%。此外，由於硫酸為二價酸，酸的莫耳數（Ma）和鹼（Na_2O）的莫耳數（Msp）的比值（Ma/Msp）為 3.3。分散液的溫度為 35℃、pH 為 3.0。該浸漬處理後，用純水進行過濾清洗（第二工序）。

【0060】 接著，用乾燥機在 120℃下進行 24 小時乾燥處理。乾燥後，粉碎並通過孔徑 75μm 篩子篩分以除去顆粒塊。

【0061】 接著，使用本公司製造的旋風器（サイクロン），將粉體輸送線的流速設為 5m/s，進行乾式離心分級處理。將未被旋風器捕獲的顆粒回收。

【0062】 通過將回收的顆粒在 1000℃下加熱處理 10 小時，得到包含空心顆粒的粉體（第三工序）。另外，燒製後，用孔徑 150μm 的篩子去除顆粒塊（異物）。

【0063】 將得到的粉體與液態酸酐“新日本理化公司製造的リカシッド MH700”、咪唑類環氧樹脂固化劑“四國化成公司製

造的 2PHZ-PW”一起添加至液態環氧樹脂“日鐵 Chemical & Material 公司（日鉄ケミカル＆マテリアル社）製造的 ZX-1059”中。在此，“ZX-1059”以 100 質量份、“リカシッド MH700”以 86 質量份、“2PHZ-PW”以 1 質量份的比例添加，以使添加物（糊劑）中粉體的比例為 35 體積%。將該添加物用行星研磨機預混煉後，用三根輥進行混練，得到糊劑（樹脂組合物）。將該糊劑在 170℃下加熱 2 小時使其固化，得到了 50mm×50mm×1mm 的板狀樹脂成型物（樹脂產品）。

【0064】 測量和評估如上所述得到的粉體和樹脂成型物的物理性質。其結果與製備條件一起示於表 1 中。在其它實施例和比較例中也同樣進行。

【0065】 （1）平均粒徑（D50）、最大粒徑（D100）以及微小顆粒量

【0066】 使用粒度分析儀（SEISHIN 企業公司（セイシン企業社）製造的 Laser MicroSizer LMS-3000（レーザーマイクロンサイザーＬＭＳ－３０００））以乾式測量粉體的粒度分布。根據測量結果，得到平均粒徑（D50）、最大粒徑（D100）。進一步地，分析該粒度分布，計算出小於 2.0μm 的顆粒的體積比例，以作為微小顆粒量。

【0067】 （2）鹼殘留量

【0068】 用硫酸·氫氟酸預處理粉體後，使其溶解於鹽酸，使

用原子吸收分光光度計（日立製造的 Z-2310）通過原子吸收分光分析法測量 Na 量。

【0069】 （3）顆粒密度、空隙率

【0070】 使用 Quantachrome Instruments 公司製造的 Ultrapyc1200e，通過氣體比重法（ガスピクノメーター法）測量粉體中所含的顆粒的平均密度（顆粒密度）。氣體使用氮氣。

【0071】 根據該顆粒密度，通過式“[2.2 - (顆粒密度)] / 2.2 × 100”計算出空隙率（%）。假設粉體由二氧化矽顆粒構成，在該式中，使用 2.2g/cm^3 的二氧化矽密度。

【0072】 （4）粉體的介電常數（Dk）和介電耗損正切（Df）

【0073】 使用網路分析儀（ANRITSU 公司製造，MS46122B）和空腔諧振器（1GHz）通過空腔諧振器攝動法量測介電常數（Dk）和介電耗損正切（Df）。根據 ASTMD2520（JIS C2565）進行測量。

【0074】 （5）懸浮在水中時漂浮顆粒、懸浮顆粒及沉降顆粒的比例

【0075】 首先，將粉體和水混合以達到 5 質量%，進行 10 分鐘的超聲波處理。得到的分散液在 25℃下靜置 24 小時後，分別回收漂浮顆粒、懸浮顆粒和沉降顆粒。接著，將各顆粒在 105℃下乾燥 24 小時後進行測量，計算出其比例。

【0076】 （6）樹脂成型物的介電常數（Dk）及介電耗損正切

（Df）

【0077】 使用網路分析儀（ANRITSU 公司製造，MS46122B）和同軸諧振器，在 9.4GHz 下測量 50mm×50mm×1mm 的板狀成型體（樹脂成型物）的介電常數（Dk）和介電耗損正切（Df）。與未添加粉體（填充物）的樹脂成型物的比較用下式進行，並按以下標準進行評價。

【0078】 介電常數（Dk）的降低率（%）=（未添加粉體的介電常數 — 添加有粉體的介電常數） / 未添加粉體的介電常數 × 100

○：降低率＞0

△：降低率＝0

×：降低率＜0

【0079】 介電耗損正切（Df）的降低率（%）=（未添加粉體的介電耗損正切 — 添加有粉體的介電耗損正切） / 未添加粉體的介電耗損正切 × 100

◎：降低率 50%以上

○：降低率 30%以上且小於 50%

△：降低率 20%以上且小於 30%

×：降低率小於 20%

【0080】 [實施例 2]

【0081】 在分級工序中，使用日鐵礦業公司製造的 Elbow-Jet（EJ-15）進行乾式慣性分級處理。在該裝置中，可以將粉體分級

為 F 粉（微粉）、M 粉（細粉）、G 粉（粗粉）三種。此時，調整 F 邊緣距離以使 M 粉（細粉）中含有的小於 2.0μm 的微小顆粒在 2 體積%以下。回收 M 粉，進行以後的工序。除此以外，與實施例 1 同樣的方式製備粉體和樹脂成型物。

【0082】 [實施例 3]

【0083】 在分級工序中，使用日清エンジニアリング公司製造的 Aerofine Classifier 進行乾式離心（半自由旋渦）進行分級處理。調整葉片角度等進行分級，以使回收粉中含有的小於 2.0μm 的微小顆粒在 20 體積%以下。除此以外，與實施例 1 同樣的方式製備粉體和樹脂成型物。

【0084】 [實施例 4]

【0085】 調整葉片角度等，以使回收的顆粒中含有的小於 2.0μm 的微小顆粒在 10 體積%以下。除此以外，與實施例 3 同樣的方式製備粉體和樹脂成型物。

【0086】 [比較例 1]

【0087】 未進行分級處理（分級工序），除此以外，與實施例 1 同樣的方式製備粉體和樹脂成型物。

【0088】 [比較例 2]

【0089】 在第一工序中將噴霧乾燥器的入口溫度變更為 250℃，在第二工序中將浸漬攪拌時間變更為 1.5 小時。進一步地，未進行分級工序。除此之外，與實施例 1 同樣的方式製備粉體和

樹脂成型物。

【0090】 [比較例 3]

【0091】 在第一工序中將噴霧乾燥機的入口溫度變更為420℃，未進行分級處理（分級工序）。除此之外，與實施例 1 同樣的方式製備粉體和樹脂成型體。

【0092】 [比較例 4]

【0093】 分級處理（分級工序）在燒製後進行。除此之外，與實施例 1 同樣的方式製備粉體和樹脂成型物。

【0094】 [表 1]

			實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
			有分級	有分級	有分級	有分級	無分級	無分級	無分級	有分級
			乾燥工序後	乾燥工序後	乾燥工序後	乾燥工序後	—	—	無小顆粒除去	燒製工序後
			乾式	乾式	乾式	乾式	—	—	—	乾式
			離心分級(自由旋渦)	慣性分級	離心分級(半自由旋渦)	離心分級(半自由旋渦)	—	—	—	離心分級(自由旋渦)
噴霧造粒工序	SiO_2/Na_2O	莫耳比	3.2	←	←	←	←	←	←	←
	SiO_2 濃度	質量%	24	←	←	←	←	←	←	←
	入口溫度	℃	400	←	←	←	←	250	420	400
	出口溫度	℃	150	←	←	←	←	50	150	←
中和・清洗工序	酸的種類	—	硫酸	←	←	←	←	←	←	←
	Ma/Msp	莫耳比	3.3	←	←	←	←	←	←	←
	濃度	質量%	10	←	←	←	←	←	←	←
	時間	Hr	15	←	←	←	←	1.5	1.5	15
乾燥工序	溫度	℃	120	←	←	←	←	←	←	←
	時間	Hr	24	←	←	←	←	←	←	←
燒製工序(篩)	篩上殘留成分		少	←	←	←	←	多	多	多
粉體的物理性質	平均粒徑（D50）	μm	8.9	9.7	4.7	6.3	3.5	6.6	13.4	11.8
	最大粒徑（D100）	μm	35.3	35.1	34.8	34.9	39.8	51.7	58.6	97.7
	微小顆粒量（小於2.0μm）	%	2.4	1.9	18.4	8.8	29.2	14.4	2.3	9.5
	Na 殘留量	ppm	74	74	74	74	74	371	371	74
	顆粒密度	g/cm^3	1.1	1.1	1.5	1.4	1.6	2.2	1.1	1.6
	空隙率	%	50	50	32	36	27	0	50	27
	介電常數（Dk）	—	2.0	2.0	2.2	2.1	2.8	3.5	2.2	2.8
	介電耗損正切（Df）	—	1.0E-04	1.0E-04	3.0E-04	2.0E-04	1.0E-03	2.0E-03	1.0E-03	1.0E-03
顆粒比例	漂浮顆粒	質量%	20.3	22.0	8.1	11.6	6.5	0.0	15.9	6.9
	懸浮顆粒	質量%	1.2	0.6	0.5	0.5	1.0	1.5	0.3	1.3

	沉降顆粒	質量%	78.5	77.4	91.4	87.9	92.5	98.5	83.8	91.8
樹脂成型物的物理性質	介電常數（Dk）	—	○	○	○	○	Δ	×（實心）	×（破裂）	Δ
	介電耗損正切（Df）	—	○	○	○	○	×	×（實心）	×（破裂）	×

【0095】 如表 1 所示，實施例所述的粉體以及添加有該粉體的樹脂成型物的介電常數和介電耗損正切低。

【符號說明】

【0096】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】　一種粉體，其特徵在於，所述粉體包含無孔外殼的內部具有空腔的空心顆粒，

所述粉體的平均粒徑（D50）為 2.0μm~10.0μm，粒徑小於 2.0μm 的微小顆粒的含量在 20 體積%以下，

當所述粉體懸浮在水中時，漂浮顆粒為 7.0 質量%~25.0 質量%、懸浮顆粒為 0~4.0 質量%、沉降顆粒為 71.0 質量%~93.0 質量%。

【請求項2】　一種樹脂組合物的製造方法，其特徵在於，在樹脂材料中添加如請求項 1 所述的粉體。

【請求項3】　一種粉體的製造方法，其特徵在於，所述製造方法具有以下工序：

將矽酸鹼水溶液在熱風氣流中進行噴霧乾燥來製備顆粒的第一工序；

除去所述顆粒中所含的鹼的第二工序；以及

對除去所述鹼的顆粒進行燒製的第三工序，

在所述第一工序和所述第三工序之間設置有除去粒徑小於 2.0μm 的微小顆粒的分級工序。

【請求項4】　如請求項 3 所述的粉體的製造方法，其中，在所述第二工序中，將所述顆粒中所含的鹼量降低至 300ppm 以下。

【請求項5】　如請求項 3 或 4 所述的粉體的製造方法，其中，在所述第三工序之前，設置有對所述顆粒進行乾燥的乾燥工序，並且，

在所述乾燥工序和所述第三工序之間，設置有所述分級工序。

【請求項6】　如請求項 3~5 中任一項所述的粉體的製造方法，其中，在所述分級工序中，通過乾式分級處理除去所述微小顆粒。