(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
2018年10月11日(11.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/186308 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/18 (2006.01)　　*H01L 23/29* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/013881

(22) 国際出願日：　2018年3月30日(30.03.2018)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-075535　2017年4月5日(05.04.2017)　JP

(71) 出願人: 新日鉄住金マテリアルズ株式会社 (**NIPPON STEEL & SUMIKIN MATERIALS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座七丁目１６番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤 裕(**SATO, Yutaka**); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 矢木 克昌(**YAGI, Katsumasa**); 〒6711123 兵庫県姫路市広畑区富士町１番地 新日鉄住金マテリアルズ株式会社内 Hyogo (JP). 田中 睦人(**TANAKA, Mutsuhito**); 〒6711123 兵庫県姫路市広畑区富士町１番地 新日鉄住金マテリアルズ株式会社内 Hyogo (JP). 徳田 尚三(**TOKUDA, Shozo**); 〒6711123 兵庫県姫路市広畑区富士町１番地 新日鉄住金マテリアルズ株式会社内 Hyogo (JP). 阿江 正徳(**AE, Masanori**); 〒6711123 兵庫県姫路市広畑区富士町１番地 新日鉄住金マテリアルズ株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (**AOKI, Atsushi** et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目５番１号 虎ノ門３７森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) **Title:** SPHERICAL CRYSTALLINE SILICA PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 球状結晶性シリカ粒子およびその製造方法

(57) **Abstract:** Provided are: spherical crystalline silica particles which ensure higher productivity and lower production costs than conventional ones, contain plenty of quartz having high thermal conductivity, have high fluidity, high dispersibility, high filling property, and low abrasion property, and are also applicable to semiconductor field; and a method for producing the spherical crystalline silica particles. The crystalline silica particles are characterized in that with respect to the total mass of the particles, the content of a crystal phase is at least 90 mass% and the content of a quartz crystal is at least 70 mass%. In addition, at least one kind of alkali metals may be contained in an amount of 0.4-5 mass% in terms of oxides, with respect to the total mass of the particles. Furthermore, at least one kind of alkaline earth metals may be contained in an amount of 1-5 mass% in terms of oxides, with respect to the total mass of the particles.

(57) 要約：従来よりも生産性が高く、製造コストは低く、且つ高熱伝導率の石英を多く含む、高流動性、高分散性、高充填性、低摩耗性を有し、半導体分野にも適用可能な、球状結晶性シリカ粒子およびその製造方法を提供すること。 結晶相が全体の９０質量％以上であり、石英結晶が全体の７０質量％以上であることを特徴とする、球状結晶性シリカ粒子。また、粒子全体に対して、アルカリ金属の少なくとも１種を酸化物換算で０．４～５質量％含んでもよい。更にまた、粒子全体に対して、アルカリ土類金属の少なくとも１種を酸化物換算で１～５質量％含んでもよい。

WO 2018/186308 A1

［続葉有］

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 ： 球状結晶性シリカ粒子およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、球状結晶性シリカ粒子およびその製造方法、特に球状石英結晶粒子およびその製造方法に関係する。

背景技術

[0002] シリカ粒子は樹脂用フィラーとして用いられており、例えば、半導体素子の封止材用のフィラーとして用いられている。シリカ粒子の形状について、角張った形状であると樹脂中での流動性、分散性、充填性が悪くなる。これらを改善するため、球状のシリカ粒子が広く用いられている。

[0003] 一般的には、球状シリカの製法として溶射法が用いられている。溶射では、粒子を火炎などの高温領域中に通すことにより、粒子が溶融し、粒子の形状は表面張力により球状となる。溶融球状化された粒子は、粒子どうしが融着しないように気流搬送して回収されるが、溶射後の粒子は急冷される。溶融状態から急冷されるため、シリカは、ほとんど結晶を含有せず、非晶質（アモルファス）構造を有し、一般に石英ガラスと呼ばれるガラス状の粒子となる。

[0004] 球状シリカは非晶質であるため、その熱膨張率および熱伝導率が低い。これらの物性は、結晶構造を有さず非晶質（アモルファス）構造を有する、石英ガラスの熱膨張率と概ね同等と考えられ、熱膨張率は、０．５ｐｐｍ／Ｋであり、熱伝導率は１．４Ｗ/ｍＫである。

[0005] 一般に封止材などで用いられる球状シリカ粒子は、非晶質であることから、熱膨張率が低いため、樹脂と混合した際に混合物（樹脂組成物）の熱膨張率を下げる効果がある。これにより樹脂組成物の熱膨張率を半導体素子に近づけることができ、樹脂組成物を封止材などに用いた際に、樹脂の硬化過程などの加熱、冷却時に生じる変形を抑制することができる。しかしながら、非晶質のシリカの熱伝導率はあまり高いものではなく、半導体の高性能化に

伴い発熱量が増大するにつて、発生する熱をより効率良く逃がすことが求められている。このため、より熱伝導率の高い球状シリカ粒子が必要とされてきている。

[0006] 非晶質のシリカに比べて、結晶性のシリカは規則的かつ緻密な構造を持つことから熱伝導率が高い。シリカの結晶構造として、クリストバライト、石英、トリディマイト等があり、これらの結晶構造を有するシリカは非晶質シリカと比べて、高い熱膨張率および熱伝導率を有することが知られている。特に石英は、他の結晶より緻密な結晶構造を有することから、熱伝導率が１２．８Ｗ／ｍＫと高く、石英を多く含む球状のシリカ粒子は高い熱伝導率が得られると考えられる。

[0007] 球状の結晶性シリカ粒子を得るための手段としては、特許文献１で、シリカゾルを分散させた分散相液を、該分散相液と相溶性のない連続相液に、細孔を通過させて注入することによりエマルジョンを作製し、該エマルジョンから分散相を分離してケーキとし、分離することにより得られたケーキを、Ｃａ、Ｙ、Ｌａおよび Ｅｕからなる群より選ばれる１種以上の元素を含む結晶化剤の共存下に、８００℃以上１３００℃以下の温度範囲で保持して焼成する技術が開示されている。

[0008] また、特許文献２では、球状溶融シリカを１２００～１６００℃、特に１３００～１５００℃の高温で５～２４時間加熱し、結晶を確実に成長させた後、２０～５０時間かけてゆっくりと室温まで冷却することでクリストバライト化させることができる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００５－２３１９７３号公報

特許文献2：特開２００１－１７２４７２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 半導体製品では、発生する熱を効率良く逃がすことが求められており、特に高性能化に伴う発熱量の増大に対応するためには、半導体の封止材料などの周辺部材にもより熱を逃がしやすい高熱伝導の材料が求められている。このため、封止材料などに用いられるフィラーとして、熱伝導率の高く、高い充填率が得られる球状結晶性シリカは有用である。

[0011] 球状結晶性シリカを得る方法としては、非晶質の球状シリカを高温で熱処理して、結晶化する方法が開示されている。しかしながら、高温での熱処理する際に、シリカ粒子どうしが融着したり、焼結したりすることにより結合してしまうという問題がある。また、シリカゾルなどを原料として用いて、液相で球状の粒子を作製、焼成する方法が開示されているが、生産性が低く、製造コストが高いという問題がある。

[0012] 特許文献１は、シリカゾル分散液を細孔に通して球状のエマルジョンにした上で、ゲル化、熱処理して結晶質のシリカを得る方法を提案している。特許文献１の方法は、エマルジョンを分離、乾燥する工程が加わるために、生産性は低く、高価なシリカゾルを原料として用いるため製造コストも高くなる。また、この方法により得られる結晶質のシリカは、結晶相がα石英とクリストバライトとからなり、α石英の割合が２４～６７％と多くのクリストバライト結晶を含む。クリストバライトは、密度が２．３３ｇ／ｃｍ^{3}とα石英の２．６５ｇ／ｃｍ^{3}よりかなり低く、結晶構造がα石英より緻密でないため、熱伝導率が低い。このため、より高熱伝導の球状結晶性シリカを得るためには、よりα石英含有量の高い球状結晶性シリカが必要である。

[0013] 特許文献２は、球状溶融シリカを１２００～１６００℃、特に１３００～１５００℃の高温で５～２４時間加熱し、結晶を確実に成長させた後、２０～５０時間かけてゆっくりと室温まで冷却することでクリストバライト化させる方法が開示されている。この方法では、冷却に２０～５０時間かけて徐冷する必要があり、生産性が低く、得られる球状シリカ粒子はクリストバライトである。

[0014] このように従来開示されている技術では、熱伝導率が高い石英結晶を多く

含む結晶質の球状シリカ粒子は得られず、原料コストや製造コストが高くなるため、熱伝導率の高い石英結晶を多く含む安価な製造技術の開発が必要である。高熱伝導率の石英結晶を多く含む球状シリカ粒子を用いることにより、樹脂と混合して封止材等に用いた場合に半導体素子で発生する熱を逃がす効果が得られる。また、クリストバライトやトリディマイトは、それぞれ２００～２５０℃、１２０～２００℃の温度域で相転移が起こり、相転移による体積膨張が起こるため、樹脂と混合して硬化させる過程やリフローなどの加熱過程で樹脂とシリカ粒子の間に空隙が生じたり、樹脂との混合物で割れやクラックが発生する原因となる場合がある。このため、石英結晶を多く含み、クリストバライトやトリディマイトの結晶含有量を少なくすることが重要である。

[0015] 本発明は、従来よりも生産性が高く、製造コストは低く、且つ高熱伝導率の石英を多く含む、高流動性、高分散性、高充填性を有し、半導体分野にも適用可能な、球状結晶性シリカ粒子およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、『アルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物を原料中に所定割合添加して製造することで、結晶相が全体の９０質量％以上であり、石英結晶が全体の７０質量％以上である球状結晶性シリカ粒子』を製造することができることを見出し、これによって、従来よりも生産性が高く、製造コストが低く、且つ高熱膨張率、高熱伝導率、高流動性、高分散性、高充填性を有し、半導体分野にも適用可能な、球状結晶性シリカ粒子を実現できることを見出した。これによって発明を為すに至った。

[0017] 本発明の要旨は以下の通りである。

［１］

結晶相が全体の９０質量％以上であり、石英結晶が全体の７０質量％以上であることを特徴とする、球状結晶性シリカ粒子。

［２］

アルカリ金属の少なくとも１種を酸化物換算で０．４～５質量％含むことを特徴とする、［１］に記載の球状結晶性シリカ粒子。

［３］

前記アルカリ金属が、Ｌｉであることを特徴とする、［２］に記載の球状結晶性シリカ粒子。

［４］

粒子全体に対してアルカリ土類金属の少なくとも１種を酸化物換算で１～５質量％含むことを特徴とする、［１］に記載の球状結晶性シリカ粒子。

［５］

前記アルカリ土類金属が、Ｃａであることを特徴とする、［４］に記載の球状結晶性シリカ粒子。

［６］

金属アルミニウム換算で５０～５０００ｐｐｍのアルミニウムを含むことを特徴とする、［１］～［５］のいずれか１項に記載の球状結晶性シリカ粒子。

［７］

平均粒径（Ｄ５０）が１～１００μｍであることを特徴とする、［１］～［６］のいずれか１項に記載の球状結晶性シリカ粒子。

［８］

平均円形度が０．８８以上であることを特徴とする、［１］～［７］のいずれか１項に記載の球状結晶性シリカ粒子。

［９］

非晶質の球状シリカ粒子に、アルカリ金属の化合物を、前記非晶質球状シリカ粒子の質量と前記アルカリ金属を酸化物換算した質量の合計の質量に対して、酸化物換算で０．４～５質量％の割合で混合し、

混合された球状シリカ粒子を８００～１３００℃で熱処理し、

熱処理された球状シリカ粒子を冷却する工程を含み、

冷却された球状シリカ粒子が、９０質量％以上の結晶相を有し、かつ石英結晶が全体の７０質量％以上であることを特徴とする、球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

［１０］

前記アルカリ金属が、Ｌｉであることを特徴とする、［９］に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

［１１］

前記アルカリ金属の化合物は、Li_2CO_3であることを特徴とする、［１０］に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

［１２］

非晶質の球状シリカ粒子に、アルカリ土類金属の化合物を、前記非晶質球状シリカ粒子の質量とアルカリ土類金属を酸化物換算した質量の合計の質量に対して、酸化物換算で１～５質量％の割合で混合し、

混合された球状シリカ粒子を８００～１３００℃で熱処理し、

熱処理された球状シリカ粒子を冷却する工程を含み、

冷却された球状シリカ粒子が、９０質量％以上の結晶相を有し、かつ石英結晶が全体の７０質量％以上であることを特徴とする、球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

［１３］

前記アルカリ土類金属が、Ｃａであることを特徴とする、［１２］に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

［１４］

前記アルカリ土類金属の化合物は、$CaCO_3$又は$Ca(OH)_2$であることを特徴とする、［１３］に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

［１５］

金属アルミニウム換算で５０～５０００ｐｐｍのアルミニウムを含む非晶質の球状シリカ粒子を用いることを特徴とする、［９］～［１４］のいずれか１項に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

［１６］

球状結晶性シリカ粒子の平均粒径（Ｄ５０）が、１～１００μｍとなるように製造することを特徴とする、項目［９］～［１５］のいずれか１項に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

［１７］

球状結晶性シリカ粒子の平均円形度が、０．８８以上となるように製造することを特徴とする、項目［９］～［１６］のいずれか１項に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、従来よりも生産性が高く、製造コストは低く、且つ高熱伝導率の石英を多く含む、高流動性、高分散性、高充填性を有し、半導体分野にも適用可能な、球状結晶性シリカ粒子およびその製造方法を提供される。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明のシリカ粒子は、結晶相を９０質量％以上含む。非晶質シリカの熱伝導率は１．４Ｗ/ｍＫと低いため、非晶質のシリカを１０質量％より多く含むとシリカ粒子の熱伝導率を低下させてしまう。また、結晶相は石英結晶が非晶質を含む粒子全体の７０質量％以上である。石英結晶以外の結晶相としては、クリストバライトおよびトリディマイトを含んでも良い。いずれの結晶も、熱伝導率１０Ｗ/ｍＫ程度であり、石英の１２．８Ｗ／ｍＫより低いものの、非晶質のシリカより高い熱伝導率を有する。粒子全体の９０質量％以上が結晶相で、粒子全体の７０質量％以上が石英結晶であれば目的とする高熱伝導率の球状シリカ粒子を得ることができる。また、クリストバライトやトリディマイトの含有量が３０質量％より多くなると、αクリストバライト→βクリストバライトへの相転移、もしくはαトリディマイト→β１トリディマイト→β２トリディマイトへの相転移が起こり、相転移に伴う体積膨張により、樹脂と混合して使用する際に樹脂とシリカ粒子の間に空隙が生じたり、割れやクラックの原因となる場合がある。このため、石英結晶を全体の

７０質量％以上にして、クリストバライトやトリディマイトの含有量を少なくすることが重要である。

結晶相と非晶質の含有量および石英、クリストバライト、トリディマイトの含有量は、Ｘ線回折により定量分析することができる。Ｘ線回折による定量分析では、リートベルト法などの解析方法を用いることにより、標準試料を用いずに定量分析することが可能である。

[0020] 本発明のシリカ粒子は、酸化物換算でアルカリ金属を０．４～５質量％またはアルカリ土類金属を１～５質量％含んでもよい。アルカリ金属とは、周期表において第１族に属する元素のうち水素を除いたリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムをいう。また、アルカリ土類金属とは、周期表において第2族に属する元素のうち、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムをいう。

[0021] 特定の理論に拘束されるものではないが、アルカリ金属およびアルカリ土類金属は、熱処理の際に結晶核形成剤として作用することが考えられる。アルカリ金属が０．４質量％未満、もしくはアルカリ土類金属の含有量が１質量％未満では、結晶化促進効果が十分でないことがある。

一方で、特にアルカリ金属は、シリカの融点を低下させる効果も知られており、例えばシリカガラスの融点降下剤としても利用されることがある（いわゆるソーダガラスである）。そのため、アルカリ金属の含有量が５質量％を超えると、シリカ粒子の融点が著しく低下し、熱処理中に、シリカ粒子どうしが融着または焼結により結合しやすくなる。粒子どうしの結合が進むと、半導体封止材用のフィラー等として利用する場合に、流動性、分散性、充填性が十分でなくなる。

また、アルカリ土類金属の含有量が５質量％を超えると、アルカリ土類金属とシリカが反応し、例えばマグネシウムの場合、Ｍｇ２（ＳｉＯ４）のような珪酸化合物を生成してしまう。このような化合物は、粒子の外周部に生成しやすく、粒子の形状が変形して粒子の円形度を低下させたり、珪酸化合物が不定形の微細な粒子となって存在したりするため、樹脂と混合した際の

流動性を低下させるおそれがある。

アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量は、例えば原子吸光法、ＩＣＰ質量分析（ＩＣＰ－ＭＳ）により測定することができる。

[0022] 特に、本発明のシリカ粒子に含まれるアルカリ金属は、Ｌｉを用いることが望ましい。これは、Ｌｉを用いることで、低い熱処理温度で石英結晶の含有量が多い結晶性シリカ粒子を得ることができるためである。

また、アルカリ金属、特にＬｉを用いる場合、金属アルミニウム換算で５０～５０００ｐｐｍのアルミニウムを含むことが望ましい。特定の理論に拘束されるものではないが、アルミニウムは熱処理の際に結晶核形成剤として作用し、アルカリ金属、特にＬｉとともに用いた場合に石英結晶を多く生成する効果を得ることができる。アルミニウムが金属アルミニウム換算で５０ｐｐｍより少ない場合、結晶化を促進する効果を得ることができない。また、アルミニウムが金属アルミニウム換算で５０００ｐｐｍより多くなると、アルカリ金属、特にＬｉとＡｌとＳｉの複合酸化物が生成しやすくなるため、アルカリ金属、特にＬｉ添加の効果が少なくなるとともに、Ａｌが多くなることでクリストバライトが生成し易くなり、石英結晶を生成量が少なくなってしまう。さらに、クリストバライトの生成量をより少なくし、石英の含有量がより多い結晶性球状シリカ粒子を得るためには、アルミニウムが金属アルミニウム換算で５０～１０００ｐｐｍの範囲であることがより望ましい。

なお、アルミニウム含有量の調整には、金属アルミニウムや、アルミニウム化合物を混合してもよいが、非晶質シリカ粒子の原料となる珪石には、不純物としてアルミニウム化合物が含まれていることが多いことから、金属アルミニウム換算での含有量が適正な範囲の原料珪石や非晶質シリカ粒子を用意して、上述の好ましい範囲に調整することもできる。

[0023] また、本発明のシリカ粒子に含まれるアルカリ土類金属は、Ｃａを用いることが望ましい。これは、Ｃａを用いることで、他のアルカリ土類金属を用いる場合に比べて、より多くの石英結晶を含む結晶性シリカ粒子を得ること

ができるためである。

また、アルカリ土類金属、特にＣａを用いる場合、金属アルミニウム換算で５０～５０００ｐｐｍのアルミニウムを含むことが望ましい。特定の理論に拘束されるものではないが、アルミニウムは熱処理の際に結晶核形成剤として作用し、アルカリ土類金属、特にＣａとともに用いた場合に石英結晶を多く生成する効果を得ることができる。アルカリ土類金属を用いた場合、アルカリ金属を用いた場合よりも結晶化は起こり難いが、アルミニウムを用いることで結晶化を促進することができる。しかしながら、アルミニウムが金属アルミニウム換算で５０ｐｐｍより少ない場合、結晶化を促進する十分な効果を得ることができない。また、アルミニウムが金属アルミニウム換算で５０００ｐｐｍより多くなると、アルカリ土類金属、特にＣａとＡｌとＳｉの複合酸化物が生成しやすくなるため、アルカリ土類金属、特にＣａ添加の効果が少なくなるとともに、Ａｌが多くなることでクリストバライトが生成し易くなるため、石英結晶の生成量が少なくなってしまう。

[0024] 製造方法としては、アルカリ金属を０．４～５質量％もしくはアルカリ土類金属を１～５質量％の範囲で含むことにより、シリカの結晶化が、８００～１３００℃の温度範囲で１～２４時間の加熱処理し、その後１００～３００℃/時の速度で冷却することで実現できる。この冷却速度は、加熱処理で保持する温度から５００℃まで冷却する温度域で適用することで目的のものを得ることができる。冷却速度が１００℃/時未満では、冷却時間が長くなり、生産性が十分でないことがあり、冷却速度が３００℃/時超では、冷却速度が速いため、粒子にクラックが生じるおそれがある。冷却速度は、５００℃より低い温度域にも適用してもよく、室温まで適用してもよい。５００℃より低い温度域では、結晶性、粒径、および円形度はほとんど変化しないためである。

[0025] 本発明のシリカ粒子は、平均粒径（Ｄ５０）が１～１００μｍであってもよい。平均粒径が１００μｍを超えると、半導体封止材用のフィラー等として利用する場合に、粒径が粗くなりすぎてゲートづまりや金型摩耗を引き起

こしやすくなることがあり、平均粒径が１μｍ未満では粒子が細かくなりすぎて多量に充填することができなくなることがある。なお、ここでの平均粒径は、湿式のレーザー回折法（レーザー回折散乱法）による粒度分布測定により求めることができる。

ここで言う平均粒径は、メディアン径と呼ばれるもので、レーザー回折法で粒径分布を測定して、粒径の頻度の累積が５０％となる粒径を平均粒径（Ｄ５０）とする。

[0026] 上記の粒径範囲にするためには、原料の非晶質の球状シリカ粒子（結晶化する前の粒子）の粒径を調節することで可能である。溶射手段であれば、容易に粒径を調節することができる。言い換えると、本発明のシリカ粒子の平均粒径は、結晶化のための加熱処理の前後で、ほとんど変化をしない。非晶質のシリカ粒子どうしは、８００～１３００℃程度でも粒子が軟化し、融着または焼結により結合することがあるが、本発明のシリカ粒子は、比較的低温（８００～１３００℃）で結晶質にされており、非晶質のように軟化しないため、８００～１３００℃程度での融着または焼結により結合することが十分に抑えられる。特に、粒子どうしの融着または焼結による結合は、粒子の表面積比が大きいほど、つまり粒径が小さいほど生じやすい。ただし、本発明のシリカ粒子は、結晶性であるため、平均粒径が１μｍであっても、融着または焼結による結合をすることがなく、凝集しにくい。したがって、本発明のシリカ粒子は、半導体封止材用のフィラー等として利用する場合に、流動性、分散性、充填性が高くすることができる。

また、粒子同士の融着または焼結が起こる温度は、原料の非晶質の球状シリカの粒径や添加成分の種類、添加量により変わるため、８００～１３００℃の温度範囲でも、それぞれの原料や添加成分に応じて、融着または焼結が起こらない、適当な温度で熱処理を行うことが望ましい。

[0027] 本発明のシリカ粒子は、球状である。球状にするための手段は特に制限されるものではなく、粉砕、研磨等の手段を用いてもよい。特に、結晶化する前に溶射する手段は、生産性が高く、低コストで球状化することができる。

球状のシリカ粒子は、半導体封止材用のフィラー等として利用する場合に、流動性、分散性、充填性が高く、また封止材作製用機器の摩耗も抑えることができる。

[0028] 本発明のシリカ粒子は、平均円形度が０．８８以上であってもよく、好ましくは０．９０以上であってもよい。円形度は、市販のフロー式粒子像分析装置により測定することができる。また、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）等の顕微鏡写真から画像解析処理ソフトウェアを用いて次のように求めることができる。シリカ粒子のサンプルの写真を撮影し、シリカ粒子（二次元投影図）の面積、周囲長さを計測する。シリカ粒子が真円であると仮定し、計測された面積を有する真円の円周を計算する。円形度＝円周/周囲長さの式により、円形度を求める。円形度＝１のときが、真円である。つまり、円形度が１に近いほど、真円に近いとされる。平均円形度は、１００個以上の粒子について測定した円形度の平均値として算出する。平均円形度が０．８８未満であると、半導体封止材用のフィラー等として利用する場合に、流動性、分散性、充填性が十分でなく、また封止材作製用機器の摩耗が促進される場合がある。

円形度の上限は１．０であってもよいが、実際に円形度を１．０にするのは実質的に困難であり、実現しようとする場合、製造コスト、管理コストが高くなる。用途等に応じて、円形度の上限を０．９８、好ましくは０．９５にしてもよい。

[0029] 上記の平均円形度にするためには、非晶質の球状シリカ粒子（結晶化する前の粒子）の円形度を調節することで可能となる。溶射手段であれば、シリカ粉末を容易に円形度の高い粒子にすることができる。そして、本発明のシリカ粒子の平均円形度は、結晶化のための加熱処理の前後で、ほとんど低下しない。本発明のシリカ粒子は、比較的低温（８００～１３００℃）で結晶質にされており、この温度範囲では円形度がほとんど低下しないためである。また、非晶質のシリカ粒子どうしは、８００～１３００℃程度で、融着または焼結により結合することがあるが、本発明のシリカ粒子は、比較的低温

（８００～１３００℃）で結晶質にされているため（既に非晶質でないため）、８００～１３００℃程度での融着または焼結により結合することが十分に抑えられる。結合すると円形度は低下するが、本発明のシリカ粒子どうしは結合が十分に抑えられているために、平均円形度がほとんど低下しない。したがって、本発明のシリカ粒子は、半導体封止材用のフィラー等として利用する場合に、流動性、分散性、充填性が高くすることができる。

[0030] 本発明の製造方法について、以下に詳細を説明する。本発明の球状結晶性シリカ粒子は、以下の工程を含む方法で製造することができる。すなわち、本発明の製造方法は、

非晶質の球状シリカ粒子を、球状シリカ粒子の質量とアルカリ金属またはアルカリ土類金属を酸化物換算した質量の合計の質量に対して酸化物換算で０．４～５質量％のアルカリ金属または１～５質量％のアルカリ土類金属の化合物と混合し、

混合された球状シリカ粒子を８００～１３００℃で熱処理し、

熱処理された球状シリカ粒子を冷却する工程を含む。そして、この方法によって製造された球状結晶性シリカ粒子は、９０質量％以上の結晶相を有し、かつ石英結晶が全体の７０質量％以上である。

球状シリカ粒子は、アルミナ等から製造されたシリカ粒子と反応しない容器に入れて熱処理を行うことが望ましい。熱処理は、例えば、電気炉、ガス炉などを用いて、所定の温度に加熱して行う。冷却は、冷却速度を制御しながら行うことが望ましい。

また、石英の結晶が多く生成する熱処理条件は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の種類および添加量により変わるため、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の種類および添加量に応じて好適な熱処理の温度および保持時間を選択することにより、本発明の球状結晶性シリカ粒子を得ることができる。

[0031] 原料である非晶質の球状シリカ粒子は溶射法などの方法により作製することができる。例えば溶射法では、粉砕して所望の粒径に調製したシリカ粉末

を火炎中に通すことにより、粒子が溶融し、粒子の形状は表面張力により球状となる。

[0032] また、溶射前のシリカ粉末が５０～５０００ｐｐｍのアルミニウムを含むように、シリカ粉末を調製してもよい。特定の理論に拘束されるものではないが、アルミニウムは熱処理の際に結晶核形成剤として作用することが考えられる。溶射工程（溶融）を通じて、アルミニウムがシリカ粒子中に均一に分散する。アルミニウムは、続く熱処理工程の際に結晶核形成剤として作用することが考えられ、シリカ粒子中に均一に分散していることにより、均等且つ従来よりも低い温度と短い時間での結晶成長が実現される。

また、アルミニウムが酸化したアルミナはシリカ粒子の化学耐久性（耐酸性など）を高める効果も期待できる。アルミニウムの含有量が５０ｐｐｍ未満では、結晶化促進効果や化学耐久性向上効果が十分でないことがある。一方でアルミニウムまたはアルミナは、シリカの融点を低下させる効果も知られており、例えばアルミナシリカガラスの融点は、純粋なシリカガラスの融点よりも低い。そのため、アルミニウムの含有量が５０００ｐｐｍを超えると、シリカ粒子の融点が低下し、熱処理中に、シリカ粒子どうしが融着または焼結により結合しやすくなる。粒子どうしの結合が進むと、半導体封止材用のフィラー等として利用する場合に、流動性、分散性、充填性が十分でなく、また封止材作製用機器の摩耗も促進される。また、半導体封止材では概して高純度が必要とされており、アルミニウムを５０００ｐｐｍ以上添加することは、適当でない場合がある。

また、アルミニウムの存在は、特にアルカリ土類金属を添加して結晶化させる際に効果が得られる。例えば、アルミニウムを本発明の範囲で含む非晶質シリカ粒子とカルシウムを混合し、熱処理することにより石英結晶を多く含む球状の結晶性シリカ粒子を得ることができる。

また、アルミニウムの含有量は、例えば原子吸光法、ＩＣＰ質量分析（ＩＣＰ－ＭＳ）により測定することができる。

アルミニウムの含有量は、結晶化させるための熱処理段階でもその含有量

が変わらない。また、熱処理前後でのシリカ粒子の質量もほとんど変化しない。このため、５０～５０００ｐｐｍのアルミニウムを含有した球状シリカ粒子を用いることで、結晶化促進の効果を得ることができる。

[0033] 溶融球状化された粒子どうしが融着しないように、溶射後の粒子は急冷処理してもよい。その場合、溶融状態から急冷されるため、球状シリカ粒子は、結晶構造を有さず、非晶質（アモルファス）構造を有している。球状シリカ粒子は溶射されているため、非多孔質であってもよい。非多孔質の球状シリカ粒子は、緻密であり、熱伝導率が高くなると期待される。

[0034] 溶射して得られた球状シリカ粒子は、平均粒径（Ｄ５０）が１～１００μｍであってもよい。続く結晶化のための加熱、冷却工程は最大温度が１３００℃程度であるため、球状シリカ粒子の粒径はほとんど変化をしない。そして、溶射手段であれば、容易に粒径を調節することができる。このため、本発明の方法では、所望の平均粒径の球状結晶性シリカ粒子を容易に実現できる。

[0035] 溶射して得られた球状シリカ粒子は、平均円形度が０．８８以上であってもよい。続く結晶化のための加熱、冷却工程は最大温度が１３００℃程度であるため、球状シリカ粒子の円形度はほとんど変化をしない。そして、溶射手段であれば、容易に平均円形度の高い粒子を得ることができる。このため、本発明の方法では、所望する円形度の高い球状結晶性シリカ粒子を容易に実現できる。

[0036] 非晶質の球状シリカ粒子を、球状シリカ粒子の質量とアルカリ金属またはアルカリ土類金属を酸化物換算した質量の合計の質量に対して酸化物換算で０．４～５質量％のアルカリ金属または１～５質量％のアルカリ土類金属の化合物と混合したものを熱処理し、熱処理された球状シリカ粒子を冷却して、球状結晶性シリカ粒子を得ることができる。

[0037] 非晶質の球状シリカ粒子と混合するアルカリ金属およびアルカリ土類金属は、酸化物、炭酸化物、水酸化物、硝酸化物など、添加する際の形態は特に制限されない。非晶質の球状シリカ粒子と均一に混合されるものであれば、

粉末や水溶液等の状態で添加することができる。

[0038] アルカリ金属を添加する場合は、Ｌｉを用いることが望ましいが、Ｌｉを用いる場合は、炭酸化物である$CaCO_3$を用いることが望ましい。$LiCO_3$は、水と混合した場合、溶解度も低く、安全上の危険性も低いため、取り扱いが比較的容易である。また、$LiCO_3$は７１０℃で溶融するが、融点以下の温度でSiO_2と反応してSiO_2粒子に取り込まれると考えられる。このような低温でＬｉがSiO_2に取り込まれることにより、低い温度で結晶化を促進する効果を得ることができる。

[0039] アルカリ土類金属を添加する場合は、Ｃａを用いることが望ましいが、Ｃａを用いる場合は、炭酸化物である$CaCO_3$や水酸化物である$Ca(OH)_2$を用いることが望ましい。$CaCO_3$や$Ca(OH)_2$は、酸化物のＣａＯに比べて化学的に安定であり、安全上の危険性も低いため、取り扱いが比較的容易である。また、$CaCO_3$や$Ca(OH)_2$を用いる場合、分解温度は$CaCO_3$の８２５℃に比べて、$Ca(OH)_2$は５８０℃と低い温度でＣａＯに分解する。このため、$Ca(OH)_2$を用いた方が、低温でＣａＯとなり結晶化を促進する効果が得られると考えられ、シリカの低温型の結晶である石英に結晶化する効果を得ることができる。

[0040] 非晶質の球状シリカ粒子とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物と混合したものの熱処理は、非晶質球状シリカの粒径や添加するアルカリ金属またはアルカリ土類金属の種類および添加量により、結晶化および球状の保持に好適な条件で行う。熱処理温度は例えば８００～１３００℃の範囲で選択することができる。また、保持時間も例えば１～２４時間の範囲で実施することができる。また、昇温および冷却の速度は、１００～３００℃/時の範囲で実施することができる。冷却速度が１００℃/時未満 では、冷却時間が長くなり、生産性が十分でないことがあり、冷却速度が３００℃/時超では、冷却速度が速いため、粒子にクラックが生じるおそれがある。冷却速度は、５００℃より低い温度域にも適用してもよく、室温まで適用してもよい。５００℃より低い温度域では、結晶性、粒径、および円形度はほとんど変化

しないためである。

[0041] 冷却された球状結晶性シリカ粒子は、９０質量％以上の結晶相を有する。また、石英結晶を全体の７０質量％以上含有する。この結晶性シリカ粒子は、非晶質のシリカよりも、高い熱伝導率を有する。シリカ粒子を半導体封止材用のフィラー等として利用する場合に、半導体装置の大きな発熱を逃すために熱伝導率の高い結晶性シリカは有用である。

実施例

[0042] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は下記の実施例に限定して解釈されるものではない。

[0043] ［アルカリ金属の化合物として炭酸リチウムを用いた例］

金属アルミニウム換算で９７ｐｐｍおよび４５６４ｐｐｍのＡｌを含む非晶質の球状シリカ粒子と、炭酸リチウムを混合し、大気中で昇温速度１００～３００℃/時で１０００℃まで昇温し、１０００℃で６時間保持した後、降温速度１００～３００℃/時で常温まで冷却した。得られたシリカ粒子を表１、２に示す。

[0044] 円形度は、Ｓｙｓｍｅｘ社製フロー式粒子像解析装置「ＦＰＩＡ－３０００」を用いて測定した。

[0045] 結晶化率は、Ｘ線回折により、非晶質のピークと結晶質のピークの積分面積を求め、その結晶質の面積の比率を結晶化率とした。つまり、結晶化率＝結晶質のピークの積分面積/（非晶質のピークの積分面積＋結晶質のピークの積分面積）として計算した。同様に、非晶質、クリストバライト、石英、トリディマイト、その他の結晶の比率を計算した。

原料および熱処理後の平均粒径（Ｄ５０）は、レーザー回折式粒度分布測定装置（ＣＩＬＡＳ社製ＣＩＬＡＳ９２０）を用いて測定した。尚、Ｄ５０とは、メディアン径ともよばれ、積算重量％が５０％となる粒径である。

原料および熱処理後の不純物含有量は、試料を酸で加熱分解して得られた試料水溶液を原子吸光法により測定した。

[0046] 本発明による実施例では、いずれも結晶化率は全体の９０質量％以上であ

り、石英を全体の７０質量％以上含む結晶性球状シリカ粒子が得られた。

また、本発明による実施例の粒子は、円形度が０．９０～０．９５であった。平均粒径は、金属アルミニウム換算で９７ｐｐｍのＡｌを含む非晶質の球状シリカ粒子の原料が１１．６μｍであったのに対し、この原料を用いた本発明による粒子は１３．２～１５．９μｍであった。また、金属アルミニウム換算で４５６４ｐｐｍのＡｌを含む非晶質の球状シリカ粒子が９．０μｍであったのに、この原料を用いた本発明による粒子は１１．１～１３．５μｍであった。

[表1]

			比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例
サンプルNo.			1	2	3	4	5	6	7	8
Al含有量		ppm	97	97	97	97	97	97	97	97
添加材	成分		Li_2CO_3	Li_2CO_3	Li_2CO_3	Li_2CO_3	Li_2CO_3	Li_2CO_3	Li_2CO_3	Li_2CO_3
	添加量	wt%(酸化物換算)	0.2	0.4	0.5	0.4	0.5	4.0	5.0	6.0
熱処理	保持	℃	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
		h	6	6	6	6	6	6	6	6
	昇降温速度	℃/h	100	100	100	300	300	100	100	300
構成相	非晶質	wt%	–	–	–		–		–	
	クリストバライト	wt%	23.8	4.6	2.7	4.2	3.3	9.6	9.2	8.4
	石英	wt%	67.9	93.6	95.1	93.9	95.3	75.2	71.1	67.9
	トリディマイト	wt%	1.6	0.0	0.2	1.1	0.0	0.0	0.0	0.2
	その他結晶	wt%	6.7	1.8	2.0	0.8	1.4	15.2	19.7	23.5

[表2]

			実施例	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例
サンプルNo.			9	10	11	12	13	14	15	16	17
Al含有量		ppm	4564	4564	4564	4564	4564	4564	4564	4564	4564
添加材	成分		Li_2CO_3	Li_2CO_3	Li_2CO_3	Li_2CO_3	Li_2CO_3	Li_2CO_3	Li_2CO_3	Li_2CO_3	Li_2CO_3
	添加量	wt%(酸化物換算)	1.0	0.2	0.4	0.5	0.4	0.5	4.0	5.0	6.0
熱処理	保持	℃	900	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
		h	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	昇降温速度	℃/h	300	100	100	100	300	300	100	100	100
構成相	非晶質	wt%	9.8	41.5	-	-	-	-	-	-	-
	クリストバライト	wt%	1.9	17.6	12.2	20.3	17.1	20.0	12.8	7.1	11.3
	石英	wt%	86.4	12.9	84.2	74.8	80.6	78.0	72.1	70.3	67.4
	トリディマイト	wt%	1.9	28.1	3.6	4.9	2.3	1.8	0.9	7.0	0.9
	その他結晶	wt%	-	-	-	-	-	0.3	14.2	15.6	20.4

[0047] [アルカリ土類金属の化合物として炭酸カルシウムを用いた例]

金属アルミニウム換算で４５６４ｐｐｍのＡｌを含む非晶質の球状シリカ

粒子と、炭酸カルシウムを混合し、大気中で昇温速度３００℃/時で１１００～１２００℃まで昇温し、１１００～１２００℃で６～２４時間保持した後、降温速度３００℃/時で常温まで冷却した。得られたシリカ粒子を表３に示す。

[表3]

			比較例	実施例	実施例	実施例	比較例
サンプルNo.			18	19	20	21	22
Al含有量		ppm	4564	4564	4564	4564	4564
添加材	成分		$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3$
	添加量	wt%(酸化物換算)	0.5	1.0	3.0	5.0	6.0
熱処理	保持	℃	1100	1100	1100	1200	1200
		h	6	24	24	12	12
	昇降温速度	℃/h	300	300	300	300	300
構成相	非晶質	wt%	68.9	8.6	0.0	0.0	0.0
	クリストバライト	wt%	1.7	4.8	5.5	12.8	11.7
	石英	wt%	29.2	73.7	82.9	70.2	65.1
	トリディマイト	wt%	0.2	8.7	6.9	2.0	2.4
	その他結晶	wt%	-	4.2	4.7	15.0	20.8

[0048] 本発明による実施例では、いずれも結晶化率は全体の９０質量%以上であり、石英を全体の７０質量%以上含む結晶性球状シリカ粒子が得られた。

また、本発明による実施例の粒子は、円形度が０．９０～０．９５であった。平均粒径は、金属アルミニウム換算で９７ｐｐｍのＡｌを含む非晶質の球状シリカ粒子の原料が１１．６μｍであったのに対し、この原料を用いた本発明による粒子は１２．８～１４．１μｍであった。また、金属アルミニウム換算で４５６４ｐｐｍのＡｌを含む非晶質の球状シリカ粒子が９．０μｍであったのに、この原料を用いた本発明による粒子は９．８～１２．１μｍであった。

[0049] ［アルカリ土類金属の化合物として水酸化カルシウムを用いた例］

金属アルミニウム換算で４５６４ｐｐｍのＡｌを含む非晶質の球状シリカ粒子と、水酸化カルシウムを混合し、大気中で昇温速度３００℃/時で１２００℃まで昇温し１２００℃で６～２４時間保持した後、降温速度３００℃/時で常温まで冷却した。得られたシリカ粒子を表４に示す。

[表4]

			比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
サンプルNo.			23	24	25	26	27	28	
Al含有量		ppm	4564	4564	4564	4564	4564	4564	
添加材	成分		$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	
	添加量	wt%(酸化物換算)	2.0	3.0	4.0	2.0	1.0	2.0	
熱処理	保持	℃	1200	1200	1200	1200	1200	1200	
		h	6	6	6	12	24	24	
	昇降温速度	℃/h	300	300	300	300	300	300	
構成相	非晶質	wt%	19.9	3.9	0.0	1.0	3.3	1.5	
	クリストバライト	wt%	11.7	18.9	16.3	24.2	26.2	28.2	
	石英	wt%	68.4	76.8	83.7	74.8	70.5	70.3	
	トリディマイト	wt%	0.0	0.4	0.0	1.0	0.0	0.0	
	その他結晶	wt%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

[0050] 本発明による実施例では、いずれも結晶化率は全体の９０質量％以上であり、石英を全体の７０質量％以上含む結晶性球状シリカ粒子が得られた。

また、本発明による実施例の粒子は、円形度が０．９１～０．９５であり、平均粒径は、原料の９．０μｍに対し、９．５～１１．３μｍであった。

請求の範囲

[請求項1] 結晶相が全体の９０質量％以上であり、石英結晶が全体の７０質量％以上であることを特徴とする、球状結晶性シリカ粒子。

[請求項2] 粒子全体に対して、アルカリ金属の少なくとも１種を酸化物換算で０．４～５質量％含むことを特徴とする、請求項１に記載の球状結晶性シリカ粒子。

[請求項3] 前記アルカリ金属が、Ｌｉであることを特徴とする、請求項２に記載の球状結晶性シリカ粒子。

[請求項4] 粒子全体に対して、アルカリ土類金属の少なくとも１種を酸化物換算で１～５質量％含むことを特徴とする、請求項１に記載の球状結晶性シリカ粒子。

[請求項5] 前記アルカリ土類金属が、Ｃａであることを特徴とする、請求項４に記載の球状結晶性シリカ粒子。

[請求項6] 粒子全体に対して、金属アルミニウム換算で５０～５０００ｐｐｍのアルミニウムを含むことを特徴とする、請求項１～５のいずれか１項に記載の球状結晶性シリカ粒子。

[請求項7] 平均粒径（Ｄ５０）が、１～１００μｍであることを特徴とする、請求項１～６のいずれか１項に記載の球状結晶性シリカ粒子。

[請求項8] 平均円形度が、０．８８以上であることを特徴とする、請求項１～７のいずれか１項に記載の球状結晶性シリカ粒子。

[請求項9] 非晶質の球状シリカ粒子に、アルカリ金属の化合物を、前記非晶質の球状シリカ粒子の質量と前記アルカリ金属を酸化物換算した質量の合計の質量に対して、酸化物換算で０．４～５質量％の割合で混合し、

混合された球状シリカ粒子を８００～１３００℃で熱処理し、

熱処理された球状シリカ粒子を冷却する工程を含み、

冷却された球状シリカ粒子が、９０質量％以上の結晶相を有し、かつ石英結晶が全体の７０質量％以上であることを特徴とする、球状結晶

性シリカ粒子を製造する方法。

[請求項10] 前記アルカリ金属が、Ｌｉであることを特徴とする、請求項９に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

[請求項11] 前記アルカリ金属の化合物は、Li_2CO_3であることを特徴とする、請求項１０に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

[請求項12] 非晶質の球状シリカ粒子に、アルカリ土類金属の化合物を、前記非晶質の球状シリカ粒子の質量とアルカリ土類金属を酸化物換算した質量の合計の質量に対して、酸化物換算で１～５質量％の割合で混合し、

混合された球状シリカ粒子を８００～１３００℃で熱処理し、

熱処理された球状シリカ粒子を冷却する工程を含み、

冷却された球状シリカ粒子が、９０質量％以上の結晶相を有し、かつ石英結晶が全体の７０質量％以上であることを特徴とする、球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

[請求項13] 前記アルカリ土類金属が、Ｃａであることを特徴とする、請求項１２に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

[請求項14] 前記アルカリ土類金属の化合物は、$CaCO_3$又は$Ca(OH)_2$であることを特徴とする、請求項１３に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

[請求項15] 金属アルミニウム換算で５０～５０００ｐｐｍのアルミニウムを含む非晶質の球状シリカ粒子を用いることを特徴とする、請求項９～１４のいずれか１項に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

[請求項16] 球状結晶性シリカ粒子の平均粒径（Ｄ５０）が、１～１００μｍとなるように製造することを特徴とする、請求項９～１５のいずれか１項に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

[請求項17] 球状結晶性シリカ粒子の平均円形度が、０．８８以上となるように製造することを特徴とする、請求項９～１６のいずれか１項に記載の球状結晶性シリカ粒子を製造する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/013881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C01B33/18(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i

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)
Int.Cl. C01B33/00-33/193, H01L23/29

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 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 59-203720 A (TOKUYAMA SODA CO., LTD.) 17 November 1984, claims, page 3, upper right column, lines 16-20, page 3, lower left column, lines 3-9, page 4, lower right column, lines 10-19, page 7, lower right column, line 17 to page 18, upper left column, line 15 & US 4591575 A, claims, column 2, lines 32-59, column 4, line 62 to column 5, line 14 & GB 2141700 A & DE 3416545 A1	1, 4, 5, 7, 8, 12, 13, 16, 17 2, 3, 6, 9-11, 14, 15

☒ 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
23.05.2018	19.06.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/013881

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	OKABAYASHI, M. et al., Preparation of spherical particles with quartz single crystal, Chemistry Letters, 2005, vol. 34, no. 1, pp. 58, 59, particularly, pp. 58, 59, fig. 1-3	1, 4, 5, 7, 8, 12, 13, 16, 17 2, 3, 6, 9-11, 14, 15
X Y	JP 7-96165 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 11 April 1995, paragraph [0054], table 5 & JP 6-263464 A & JP 6-319986 A & JP 6-321520 A & JP 6-322415 A & EP 601594 A1, example 3.4, table 5	1, 7, 8 2-6, 9-17
X Y	JP 10-297914 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 10 November 1998, paragraphs [0018]-[0020], [0024] (Family: none)	1, 7 2-6, 8-17
X A	JP 2007-290950 A (HERAEUS QUARZGLAS GMBH & CO KG) 08 November 2007, paragraph [0051] & US 2007/0248522 A1, paragraph [0061] & US 2010/0147027 A1 & EP 1847517 A2 & DE 102006018711 A1	1, 7 2-6, 8-17
X A	JP 61-268750 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 28 November 1986, claims & US 4701479 A, claims	1, 7 2-6, 8-17
X A	US 2015/0284254 A1 (CHANGZHOU UNIVERSITY) 08 August 2015, paragraph [0033] & WO 2014/094514 A1 & CN 103114333 A	1 2-17
X A	CN 102618926 A (JIANG, X. S.) 01 August 2012, claims, examples (Family: none)	1 2-17
Y	HIGUCHI, M. et al., 非晶質シリカの焼結の伴う結晶化と相転移におけるアルカリ金属酸化物の影響, Journal of the Ceramic Society of Japan, 1997, vol. 105, no. 5, pp. 385-390, particularly, 2.1, 3.1, (Effect of alkali metal oxide addition on crystallization and phase transformation of sintered spherical silica)	2, 3, 6, 8-11, 15-17
Y	JP 2006-306691 A (SK KAKEN CO., LTD.) 09 November 2006, paragraphs [0025], [0026], [0040] (Family: none)	4-6, 12-15
Y	WO 2016/031823 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN MATERIALS CO., LTD.) 03 March 2016, paragraphs [0020]-[0022] & US 2017/0267900 A1, paragraphs [0024]-[0026] & KR 10-2017-0044107 A & CN 106660813 A	6, 15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１３８８１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B33/18(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C01B33/00-33/193, H01L23/29

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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
X Y	JP 59-203720 A（徳山曹達株式会社）1984.11.17, 特許請求の範囲、第３頁右上欄第１６－２０行、第３頁左下欄第３－９行、第４頁右下欄第１０－１９行、第７頁右下欄第１７行－第１８頁左上欄第１５行 & US 4591575 A ,Claims, column 2 lines 32 to 59, column 4 line 62 to column 5 line 14 & GB 2141700 A & DE 3416545 A1	1,4,5,7,8,12,13,16,17 2,3,6,9-11,14,15

☑　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矛盾するものではなく、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
２３．０５．２０１８	１９．０６．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　４０３５
小野　久子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　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
X Y	OKABAYASHI, M., et al., Preparation of Spherical Particles with Quartz Single Crystal, Chemistry Letters, 2005, Vol.34, No.1, p.58-59, 特にp.58-59, Figures 1-3	1,4,5,7,8,12,13,16,17 2,3,6,9-11,14,15
X Y	JP 7-96165 A（旭硝子株式会社）1995.04.11, ［００５４］、表５ & JP 6-263464 A & JP 6-319986 A & JP 6-321520 A & JP 6-322415 A & EP 601594 A1, EXAMPLE 3.4, Table 5	1,7,8 2-6,9-17
X Y	JP 10-297914 A（三菱化学株式会社）1998.11.10, ［００１８］－［００２０］、［００２４］（ファミリーなし）	1,7 2-6,8-17
X A	JP 2007-290950 A（ヘレウス　クワルツグラス　ゲーエムベーハーウント　コンパニー　カーゲー）2007.11.08, ［００５１］ & US 2007/0248522 A1, [0061] & US 2010/0147027 A1 & EP 1847517 A2 & DE 102006018711 A1	1,7 2-6,8-17
X A	JP 61-268750 A（信越化学工業株式会社）1986.11.28, 特許請求の範囲 & US 4701479 A, Claims	1,7 2-6,8-17
X A	US 2015/0284254 A1 (CHANGZHOU UNIVERSITY) 2015.08.08, [0033] & WO 2014/094514 A1 & CN 103114333 A	1 2-17
X A	CN 102618926 A (JIANG, Xingsheng) 2012.08.01, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1 2-17
Y	HIGUCHI, M., et al., 非晶質シリカの焼結の伴う結晶化と相転移におけるアルカリ金属酸化物の影響, Journal of the Ceramic Society of Japan, 1997, Vol.105, No.5, p.385-390, 特に2.1, 3.1	2,3,6,8-11,15-17
Y	JP 2006-306691 A（エスケー化研株式会社）2006.11.09, ［００２５］、［００２６］、［００４０］（ファミリーなし）	4-6,12-15
Y	WO 2016/031823 A1（新日鉄住金マテリアルズ株式会社）2016.03.03, ［００２０］－［００２２］ & US 2017/0267900 A1, [0024]-[0026] & KR 10-2017-0044107 A & CN 106660813 A	6,15