

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 11 月 13 日 (13.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/136139 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/18 (2006.01) B03C 1/02 (2006.01)
C01B 13/32 (2006.01) B03C 1/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/065937
- (22) 国際出願日: 2007 年 8 月 16 日 (16.08.2007)
- (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 2007-116739 2007 年 4 月 26 日 (26.04.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石丸 登志昭

(ISHIMARU, Toshiaki) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 番地 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 末弘 恒 (SUEHIRO, Wataru) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 番地 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 平井 英明 (HIRAI, Hideaki) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 番地 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP).

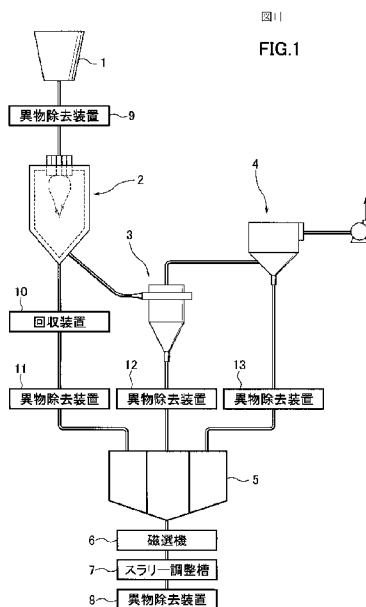
(74) 代理人: 熊倉 禎男, 外 (KUMAKURA, Yoshio et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF SPHERICAL METAL OXIDE POWDER

(54) 発明の名称: 球状金属酸化物粉末の製造方法

図 1
FIG. 1

(57) Abstract: A process for the production of spherical metal oxide powder which comprises the step of injecting one or more raw material powders selected from the group consisting of metal powders, metal oxide powders and metal hydroxide powders into flame to form a spherical powder and recovering the spherical powder with a collector, characterized by comprising the step of passing a powder to be treated which contains at least either of the raw material powder and the recovered spherical powder through a foreign matter removal unit to reduce the quantity of foreign matter contained in the powder to be treated to 450 pieces/50g or below.

(57) 要約: 本発明により、金属粉末、金属酸化物粉末及び金属水酸化物粉末からなる群からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の原料粉末を火炎中に噴射して球状化し、それを捕集装置で回収する工程を含む球状金属酸化物粉末の製造方法において、上記原料粉末及び捕集装置で回収された球状粉末の少なくとも一方の粉末を含む被処理粉末を、異物除去装置を通過させ、被処理粉末中の異物を 450 個/50g 以下に低減する工程を含むことを特徴とする球状金属酸化物粉末の製造方法を提供する。

- 6 MAGNETIC SEPARATOR
7 SLURRY BALANCING TANK
8 FOREIGN MATTER REMOVAL UNIT
9 FOREIGN MATTER REMOVAL UNIT
10 RECOVERY UNIT
11 FOREIGN MATTER REMOVAL UNIT
12 FOREIGN MATTER REMOVAL UNIT
13 FOREIGN MATTER REMOVAL UNIT



OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

球状金属酸化物粉末の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、異物の量を低減した球状金属酸化物粉末の製造方法に関する。詳しくは、半導体封止材の充填材、基板、電子材料等に適する、導電性金属粒子等の異物の混入量が極めて低い球状金属酸化物粉末を製造する際に、原料粉末を球状化処理するのに先立ち原料粉末から着磁性及び非着磁性の異物を低減する工程、及び製造された球状金属酸化物粉末を製造ラインから取り出す際に、又は取り出した後に、球状金属酸化物粉末から着磁性及び非着磁性の異物を低減する工程、のいずれかの工程を含む、球状金属酸化物粉末の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 球状金属酸化物粉末は、天然に産出される珪石を粉砕したものや、半導体用シリコンウエハ製造工程において発生するシリカ屑や、地殻中に多く存在するアルミナ等の金属酸化物を粉砕して粉状にしたものなどを原料とし、それを粉末状態のまま(例えば特許文献1)、又は水、アルコール等の媒体中に分散させてスラリーとし(例えば特許文献2～4)、火炎中に噴射して球状化することにより製造されている。

[0003] 球状金属酸化物粉末は、例えば半導体封止材の分野においては、半導体デバイスのワイヤーの狭ピッチ化に伴い、電気的なショートを発生させないよう異物の量をできるだけ低減したものが望まれている。そこで、原料粉末の火炎噴射からその処理物を捕集装置で回収するまでの間に、適宜数の異物除去装置を設け、異物を除去(低減することを含む。以下同じ。)することが行われている。しかしながら、現在求められているレベルを考慮しても、近い将来求められるレベルを考慮しても十分に満足いく程度に除去されていない。また、捕集装置で回収された球状粉末に含まれる異物を、更に磁石、篩等を用いて除去することが考えられるが、回収品に含まれる異物の量などによって除去効率が異なり、これもまた現在の要求を十分に満たしえないか、又はそのためには多大な設備、処理時間等が必要であった。

[0004] 異物が粒子形態である場合、仮に、平均粒径を $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ としても、 $20 \mu\text{m}$ 以

上の異物が全く含まれていないことを意味するものではない。そのような平均粒径に対して大きい異物は、全体に対する質量から見ると極わずかであるとしても、個数単位でみると無視できなくなっている。異物の内、着磁性異物は、磁石によって製造工程で除去されるが、それでも十分除去しきれないで異物として混入してしまう。着磁性異物は、ステンレス摩耗粉や、鉄等の磁性を有する物質である。ステンレスは、本来磁性がないと考えられるが、摩耗等により生成する摩耗物は弱磁性体であり、このような着磁性物質は、スクリーン通過性の改良や、磁石の利用により、除去されてきている。

[0005] 市場から入手される球状シリカ粉末には、粒径 $45\mu\text{m}$ 以上の着磁性異物が100個/50g、又はそれ以上に含まれているものもある。製造工程で徹底的な異物除去操作を行っても数十個/50gの着磁性異物を含む。そこで、これを更に除去するため、球状シリカ粉末を表面張力が $65\times 10^{-3}\text{N/m}$ 以下である液体に分散させてスクリーン処理するか、又は表面張力が $75\times 10^{-3}\text{N/m}$ 以下である液体に分散させてマグネットで処理することが提案されている(特許文献5)。特許文献5によれば、粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の着磁性異物の含有量が10個/g以下にまで除去できたとされている。しかし、この程度ではまだ十分ではなく改善の余地があった。また、特許文献5の方法では、被処理粉体が微粉になるほど同一のスラリー濃度においてスラリー粘度が高くなるので、異物除去効率が悪化した。

[0006] 特許文献1:特開2004-175825号公報

特許文献2:特開2002-179409号公報

特許文献3:特開2004-51409号公報

特許文献4:特開2006-182594号公報

特許文献5:特開2005-187302号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、原料粉末を火炎中に噴射して球状化し、捕集装置で回収された球状粉末において、その球状粉末に含まれる異物、特に着磁性異物を効率良く低減させた球状金属酸化物粉末を製造する方法を提供することである。

本発明の他の目的は、最終製品の粒径 $45\mu\text{m}$ 以上の着磁性異物の量を低減させた球状金属酸化物粉末を製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、金属粉末、金属酸化物粉末及び金属水酸化物粉末の群からなる群から選ばれる1種又は2種以上の原料粉末を火炎中に噴射して球状化し、それを捕集装置で回収する工程を含む球状金属酸化物粉末の製造方法において、上記原料粉末及び捕集装置で回収された球状粉末の少なくとも一方の粉末を含む被処理粉末を、異物除去装置を通過させ、被処理粉末中の異物を450個/50g以下に低減する工程を含むことを特徴とする球状金属酸化物粉末の製造方法である。

本発明はまた、金属酸化物粉末及び金属水酸化物粉末の少なくとも一方からなる原料粉末を火炎中に噴射して球状化し、それを捕集系で回収する工程を含む球状金属酸化物粉末の製造方法において、上記原料粉末中の粒径 $45\mu\text{m}$ 以上の異物を、異物除去装置を通過させることにより450個/50g以下に減ずる工程を含むことを特徴とする球状金属酸化物粉末の製造方法を提供する。

[0009] 本発明においては、以下の(1)～(10)の実施態様から選ばれた少なくとも一つを有することが好ましい。

(1)原料粉末中の異物を低減する方法が、原料粉末をキャリアガスに同伴させ、磁束密度4,000ガウス以上の磁石が組み込まれた磁選機に、50～800kg/hrの割合で通過させ、原料粉末中の粒径 $45\mu\text{m}$ 以上の着磁性異物を低減させること。

(2)捕集装置で回収された球状粉末の異物を低減する方法が、球状粉末をキャリアガスに同伴させ、磁束密度4,000ガウス以上の磁石が組み込まれた磁選機に、50～800kg/hrの割合で通過させ、球状粉末中の粒径 $45\mu\text{m}$ 以上の着磁性異物を低減させること。

(3)原料粉末中の粒径 $45\mu\text{m}$ 以上の着磁性異物を80～200個/50gに調整すること。

(4)球状粉末中の粒径 $45\mu\text{m}$ 以上の着磁性異物を5～40個/50gに調整すること。

(5)捕集装置で回収された球状粉末が、平均粒径の異なる複数の粉体に分級して

捕集された少なくとも一種の球状粉末であること。

(6) 分級して捕集された少なくとも一種の球状粉末の平均粒径が、 $30\ \mu\text{m}$ 超、 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ 及び $5\ \mu\text{m}$ 未満から選ばれた少なくとも一方であること。

(7) 異物の低減された球状粉末の少なくとも一方を用いてスラリーを調製し、それを異物除去装置に通過させて非着磁性異物、粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以上の着磁性異物又はその両方を更に低減させること。

(8) 媒体が水、アルコール又はこれらの混合物であり、固形分濃度が $5\sim 50$ 質量%、比重が $1.05\sim 1.42$ であるスラリーを調製すること。

(9) 異物除去装置が、磁束密度が $4,000$ ガウス以上の磁石が装填された磁選機であり、そこへスラリーを磁選面流量 $160\sim 330\text{L}/\text{H}\cdot\text{m}^2$ にして通過させること。

(10) 球状金属酸化物粉末が球状シリカ粉末であり、その平均球形度が 0.75 以上、平均粒径が $5\sim 30\ \mu\text{m}$ 、粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以上の着磁性異物の量が 10 個/ 50g 以下であること。

発明の効果

[0010] 本発明による効果は以下のとおりである。

(a) 捕集装置で回収された球状粉末に含まれる粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以上の異物の量を容易に 550 個/ 50g 以下にすることができる。特に、粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以上の着磁性異物の量を容易に 450 個/ 50g 以下にすることができる。

(b) 特に、原料粉末の種類が同じでも、それどころか同じロット原料でも、同じ質量の原料粉末に含まれる異物の個数にばらつきがあるため、捕集装置で回収された球状粉末の品質が安定しない恐れがあるところ、本発明によれば、原料粉末中の粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以上の着磁性異物の量を 450 個/ 50g 以下、特に $80\sim 200$ 個/ 50g に調整しておくことによって、捕集装置で回収された球状粉末に含まれる着磁性異物の量を $100\sim 250$ 個/ 50g の狭範囲内に制御することができる。この結果、捕集装置で回収された球状粉末は均質なものとなる。しかも、この球状粉末から更に異物除去をし、着磁性異物の量を 100 個/ 50g 未満にしたいときに、その除去操作が容易となる。

(c) 最終製品に含有される粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以上の着磁性異物の量が少なくなる。たとえば、粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以上の着磁性異物の量を 10 個/ 50g 以下しか含まない球状シリカ

粉末をも製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明で用いる被処理粉末は、原料粉末又は捕集装置で回収された球状粉末である。原料粉末は、金属粉末、金属酸化物粉末及び金属水酸化物粉末の少なくとも一方からなる。それを例示すると、金属粉末については、シリコン粉末、アルミニウム粉末など、金属酸化物粉末については、シリカ粉末、アルミナ粉末、ムライト粉末、コージェライト粉末などである。シリカ粉末としては、天然珪石の粉碎物や、例えばゾルゲル法等による合成物などがある。金属水酸化物粉末については、水酸化アルミニウムなどがある。アルミナ粉末の市販品としては、商品名LS-13で株式会社日軽金から販売されているものなどがある。
- [0012] 以下、原料粉末として原料シリカ粉末を用い、球状金属酸化物粉末として球状シリカ粉末を製造する場合を例にとって本発明を説明する。本発明の製造方法においては化学変化を伴うことがまずないので、原料粉末の種類が相違していても、シリカの場合と同様にして本発明の製造方法を行うことができる。
- [0013] 原料シリカ粉末の種類や、天然物か合成物かの違い等により異なるが、原料シリカ粉末には非酸化鉄系、チタニア、SUS（例えばマルテンサイト系SUS）等の着磁性異物と、アルミニウム、ウラン等の非着磁性異物が含まれる。異物は粉状又は塊状等の形態となって原料シリカ粉末と別個独立に存在するか、又は原料シリカ粉末中に埋没した状態で存在するが、本発明によれば、いずれの状態で存在する異物も除去することができる。ここで、異物とは、金属（シリコン）酸化物以外の着磁性又は非着磁性の物質にして、粒径 $45\mu\text{m}$ 以上の粒子である、と定義される。
- [0014] 原料シリカ粉末は、異物除去及び球状化の容易さの観点から、平均粒径が $3\sim 70\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $5\sim 50\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。これには市販品があるのでそれを用いることができる。それを例示すれば、商品名F2075で株式会社ニッチツから販売されているもの（平均粒径 $20\mu\text{m}$ ）、商品名F3575で株式会社ニッチツから販売されているもの（平均粒径 $30\mu\text{m}$ ）などがあげられる。市販の原料シリカ粉末には、 $500\sim 1000$ 個/50gの異物が含まれているが、捕集装置で回収された球状粉末（以下、「回収球状シリカ粉末」ともいう。）に含まれる異物の量は、球状化工程

から捕集工程の間において揮散する異物もあるが、部材磨耗によって混入する異物もあるので原料シリカ粉末に含まれる異物よりも多くなる。回収球状シリカ粉末は、異物を除去しなくても使用できる用途もあるが、制約があった。また、回収球状シリカ粉末から更に異物を除去するにしても、異物の量が多いことに加えて、混入量も原料シリカ粉末によってかなりばらつき、制御された範囲内にすることが困難であり、その後の除去操作が容易ではなかった。

[0015] 本発明においては、原料シリカ粉末から異物、特に着磁性異物を450個/50g以下、好ましくは300個/50g以下に除去する。これによって、部材磨耗によって異物が混入してしまっても、回収球状シリカ粉末中の異物の量は、550個/50g以下、特に350個/50g以下にすることができる。異物の除去手段には特に限定はなく、例えば磁石、篩、空気分級、比重差分離等によることができる。これらは二種以上を組み合わせることもできる。

[0016] 原料シリカ粉末はそのままの状態でも処理することもできるし(以下、「乾式」と称することもある。)、水、例えばメタノール、エタノール等のアルコール、例えば灯油等の液体燃料などの媒体に分散させてスラリーとした状態で処理することもできる(以下、「湿式」と称することもある。)。これらのうち、操作の容易性の観点から磁石による方法が好ましく、中でも原料シリカ粉末をキャリアガスに同伴させ、磁束密度4,000 Gauss以上の磁石が組み込まれた異物除去装置に、50~800kg/hrの割合で通過させる方法が特に好ましい。

[0017] 一方、被処理粉末が回収球状シリカ粉末であるときの市販品を例示すると、株式会社マイクロン製商品名「HS-304」、「HS-107」など、株式会社龍森製商品名「MSR-25」、「MSK-35」など、電気化学工業株式会社製「FB-570」、「FB-950」などがある。異物の除去効率及び用途の観点から、回収球状シリカ粉末の平均粒径は3~70 μm が好ましく、5~30 μm が特に好ましい。平均球形度は0.75以上が好ましく、0.8~1.0が特に好ましい。回収球状シリカ粉末は、金属粉末(シリコン粉末)及び金属酸化物粉末(シリカ粉末)から選ばれた少なくとも一方の原料粉末を火炎処理した後捕集することによって製造することができる。

[0018] 本発明においては、上記原料シリカ粉末又は上記回収球状シリカ粉末からなる被

処理粉末を異物除去装置に通過させて、被処理粉末中の異物を450個／50g以下に低減することができる。原料シリカ粉末が市販品の場合には、異物を除去する前のシリカ粉末に含まれる異物の個数が450個／50gより少ない場合が多いが、この場合においても異物の個数を処理前よりさらに低減することができる。異物除去装置としては、特に制限はなく、磁選機、篩い、分離器などを用いることができる。

[0019] 異物除去装置が磁選機である場合、粒径45 μ m以上の着磁性異物を低減させることができる。磁選機を構成する磁石としては、電磁石、永久磁石、超伝導磁石等を用いることができる。原料シリカ粉末が天然珪石の粉砕物である場合、粉砕時にマルテンサイト系SUSが多く混入する傾向にあるので、特に磁束密度が4,000 Gauss以上、より好ましくは10,000 Gauss以上の磁石が組み込まれた磁選機に原料シリカ粉末を通過させることが好ましい。この条件は、回収球状シリカ粉末からなる被処理粉末にも適用することが好ましい。

[0020] このような磁選機は、例えば棒状磁石を管体に挿通するか、又は磁石の表面を、樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等で被覆してから、枠体に一定間隔で、例えば10～50mm、好ましくは10～30mmの磁石間隙で、平行又は格子状にして枠体に配列したものや、更にそれらを数段重ねたもの(例えば特開平11-47633号公報)が使用される。市販品には、例えば日本エリーズマグネチックス株式会社、永久磁石式格子型除鉄装置がある。

[0021] 被処理粉末を磁選機に通過させるには、それをキャリアガスに同伴させ、水平方向又は垂直方向(上方向及び下方向)に、一方の口から他方の口に送給すればよい。キャリアガスとしては、火炎を形成させるのに用いた、燃料ガス及び助燃ガスの少なくとも一方であることが好ましい。供給量は50～800kg/hrが好ましく、特に300～600kg/hrが好ましい。これによって、被処理粉末が磁石と接触することなく通過することから回避させることができる。また、この除去操作を繰り返し行って所定個数の異物の量に制御することもできる。なお、異物除去が行われる場合は、コンタミネーションコントロールが行われた清浄な場であるのが好ましいことは言うまでもない。

[0022] 上記方法の他に、被処理粉末を磁石に接触させるには、キャリアガスに同伴させることなく被処理粉末を磁選機に自然落下させる方法や、容器に被処理粉末を入れ磁

石を挿し込み適宜動かす方法をも採用することができる。

[0023] 異物除去装置が篩である場合、被処理粉末中の特に非着磁性異物を除去することができる。篩のメッシュサイズは、被処理粉末の平均粒径により異なるが、例えば、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 程度の場合、篩い網目開き $25\mu\text{m}$ 程度のものを用いるのが好適である。篩の材質としては、被処理粉末と篩とが接触して発生する摩耗物による汚染を防止する観点から、ポリエステル、ナイロン、ポリイミド、フッ素系樹脂等が好適である。

[0024] 異物除去装置が空気分級機又は比重差を用いた分級機等の分離器である場合、被処理粉末から特に着磁性異物及び非着磁性異物を除去することができる。空気分級の原理は粉体に作用させる力によって分けられ、重力、慣性力、遠心力を利用する。これには、慣性と重力を巧みに組み合わせた慣性式分級機や、粗粉に対して遠心力を大きくし、微粉に対しては遠心力を小さくして、限界粒子径を境に粗粉と微粉とを分ける遠心分級機がある。鉱物等の比重差を利用する分級機は、液体の比重と、被処理粉末と、異物の比重差を利用するものである。

[0025] 原料シリカ粉末中の着磁性異物の量を450個/50g以下に調整しておくこと、部材磨耗によって異物が混入したとしても、回収球状シリカ粉末中の異物の量を550個/50g以下にすることができる。しかも、原料シリカ粉末中の着磁性異物の量を80~200個/50gに調整しておくことによって、回収球状シリカ粉末中の異物の量を100~250個/50gの狭範囲内にすることもできる。これは、球状化工程から捕集工程の間において、揮散する異物、逆に部材磨耗によって混入する異物を考慮すると、全く驚くべき効果である。これによって、比較的均質な回収球状シリカ粉末を容易に製造することができる。さらには、この回収球状シリカ粉末から更に異物を除去する場合においても、異物の含有率が所定範囲に制御されているので効率良く行うことができる。たとえば、上記被処理粉末の除去で説明したキャリアガスを用いる方法によって回収球状シリカ粉末を更に磁選機に通過させると、容易に着磁性異物の量を100個/50g未満までに除去することができる。

[0026] 本発明においては、被処理粉末が回収球状シリカ粉末である場合、生産性を向上させる観点から、市販品を使用するよりも、シリコン粉末、シリカ粉末又はその両方を

、火炎中に噴射して球状化した後分級し、平均粒径の異なる複数の粉体に分級して捕集された少なくとも一種の球状粉末であることが好ましい。

本発明の方法を図1に基づいて以下に説明する。

[0027] 原料タンク1の下部に異物除去装置9が接続されており、異物除去装置9には炉体2が接続されている。炉体2は、その頂部に二流体ノズルが組み込まれたバーナーを備えている。炉壁保護のため、炉内壁に沿わせて、又は炉内壁を回転させて冷却ガス(例えば空気)を流通することは好ましい。炉体2は縦型でも横型であってもよい。炉体2の下部には分級機3と回収装置10とが接続されている。原料シリカ粉末を炉体2の火炎中で球状化しながらブロワーで吸引することにより比較的質量の小さい粉末、換言すれば比較的粒径の小さい粉末を分級機3に導き、比較的質量の大きい粉末、換言すれば比較的粒径の大きい粉末を自然落下させ、回収装置10で回収する。分級機3としては、例えばサイクロン、強制渦流分級機等を使用することができる。分級機の市販品の一例に、日清エンジニアリング株式会社製、ターボクラシファイアがある。分級機3には捕集機4が接続されている。捕集機4としては、例えばバグフィルター等を使用することができる。分級機3は所望する回収球状シリカ粉末の平均粒径に応じ、適宜数設置される。回収装置10、分級機3及び捕集機4の下部にそれぞれ異物除去装置11、異物除去装置12及び異物除去装置13が接続されている。炉体2下部からの捕集粉は、回収装置10と異物除去装置11とを経由して、捕集タンク5に捕集される。回収装置10は外気に対する気密性を向上させるために、多段式のダンパーを配し、上部から下部へ順次開閉動作を繰り返して、捕集粉が抜き出される。分級機3下部からの捕集粉は、異物除去装置12を経由して捕集タンク5に捕集される。捕集機4下部からの捕集粉は、異物除去装置13を経由して捕集タンク5に捕集される。異物除去装置11、12、13としては、例えば磁選機、多層フィルター、篩等を使用することができる。これらの異物除去装置を複数設置することもできる。例えば、異物除去装置11として、磁選機を2つ連結させてもよいし、磁選機と多層フィルターとを連結させてもよい。図1に示されるものは、炉体下部からの捕集粉も含め、平均粒径の異なる三種の回収球状シリカ粉末が捕集タンク5に捕集されることを示している。図1において、捕集装置で回収する工程とは、分級機3、捕集機4、捕集

タンク5、回収装置10、又は異物除去装置11、12又は13からシリカ粉末を回収することをいう。捕集タンク5は磁選機6に接続されている。磁選機6としては、所定磁力の棒磁石を数段重ねてなるボックス型磁選機や、市販品として日本エリーズマグネティックス株式会社製「永久磁石式格子型除鉄装置」を使用することができる。磁選機6はスラリー調製槽7に接続されており、スラリー調製槽7には異物除去装置8が接続されている。異物除去装置8としては、異物除去装置11、12、13について述べたのと同じものや、市販品として日本マグネティックス株式会社製商品名「CSC-250X」を使用することができる。磁選機6及び異物除去装置8もまた複数設置することができる。特開平11-57451号公報に図示されるように、分級機はなくてもよい。その場合には、平均粒径の異なる二種の回収球状シリカ粉末が捕集されることになる。

[0028] 原料シリカ粉末は、粉末のままの状態(乾式)か、又は水、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、例えば灯油等の液体燃料などの媒体に分散させてスラリーとした状態(湿式)で原料タンク1に貯蔵されている。スラリーとした場合には、火炎への噴射性と噴射量の観点から、スラリーの固形分濃度は10～50質量%が好ましく、特に15～45質量%が好ましい。原料シリカ粉末を火炎中に噴射する前に、異物除去装置9を通過させ、異物を除去しておく。原料シリカ粉末の噴射は、取扱い性及び量産性の観点から、乾式、湿式のいずれの場合であっても、上記バーナーの中心部に設けられた二流体ノズルによることが好ましい。その場合のキャリアガスとしては、通常、助燃ガス又は燃料ガスが用いられるが、炉内温度を調節するため炭酸ガス、窒素ガス等の不燃性ガスを用いることもできる。二流体ノズルからの原料シリカ粉末の噴射速度は20m/秒以上とすることが好ましく、特に25～50m/秒とするのがより好ましい。

[0029] 火炎は、燃焼バーナーから、燃料ガスと助燃ガスを噴射することによって形成される。燃料ガスには水素、天然ガス、アセチレンガス、プロパンガス、ブタン等が、また助燃ガスには空気、酸素等を用いることができる。火炎温度は1730～2000℃が好ましく、特に1750～1900℃であることが好ましい。このような火炎処理によって、原料シリカ粉末に含まれているカーボンのような焼失性の非着磁性異物を焼失させることができる。しかも、原料シリカ粉末の粒子に埋没した状態で存在し、物理的手段によ

っては除去しにくい着磁性異物の一部が酸化物に変換されるので、実質的に導電性又は着磁性を緩和させることができる。たとえば、Feの一部が非導電性の Fe_2O_3 等になる。原料粉末としては、原料シリカ粉末の他にもシリコン粉末を用いることができる。両者は併用することもできる。

[0030] 捕集タンク5から捕集される複数の回収球状シリカ粉末のうち、少なくとも一種の粉末の平均粒径が、 $30\ \mu\text{m}$ 超、 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ 又は $5\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。これによって、今日の需要に対応した粒度を有する球状シリカ粉末(最終製品)を極めて容易に調整することができる。しかも、着磁性異物の除去効率に優れる粒子径が粗い粉末を選択して異物を除去することもできるので、異物除去操作が容易となり除去効率が高まる利点もある。 $30\ \mu\text{m}$ 超、 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ 又は $5\ \mu\text{m}$ 未満の平均粒径を有する回収球状シリカ粉末は、それぞれ更に平均粒径の異なる粉末に分割することもできる。

[0031] 捕集タンク5で捕集された平均粒径の異なる複数の回収球状シリカ粉末のうち、少なくとも一方をキャリアガスに同伴させて、好ましくは、平均粒径が $30\ \mu\text{m}$ 超の回収球状シリカ粉末、平均粒径が $5\sim 30\ \mu\text{m}$ の回収球状シリカ粉末、又はその両方をキャリアガスに同伴させて、磁束密度が4,000 Gauss以上の磁石が装填された磁選機6に通過させる前処理を行い、粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以上の着磁性異物を除去する(以下、この操作で得られた球状粉末を「一次処理された回収粉末」ともいう。)。この前処理を経由させておくことによって、次工程における一次処理された回収粉末のスラリー化が容易となり、しかもそのスラリーから更なる着磁性異物を除去することも容易となる。すなわち、前処理を経由させないで、直接スラリー化して異物除去を行った場合、一次処理された回収粉末が微粉であるほど、同一スラリー濃度の場合にスラリー粘度が高くなるのでスラリー調製と取扱いが悪化し、また着磁性異物の除去効率も悪くなる。前処理によって、着磁性異物の量を150個/50g以下に減じておくことが好ましく、特に5~40個/50gに調整しておくことが好ましい。球状粉末の磁選機への通過速度は50~600kg/hrが好ましい。

[0032] 回収球状シリカ粉末を磁選機に通過させるには、それをキャリアガスに同伴させ、水平方向又は垂直方向(上方向及び下方向)に送給すればよい。キャリアガスとして

は、窒素等の非酸化性ガスを用いることもできるが、空気等で十分であり、特別なガス種である必要はない。この通過操作は、必要に応じて複数回繰り返して行うか、磁石の磁力密度や通過速度を変えるなどして異物数を低減させる。好ましくは5〜40個/50gに調整する。磁選機6としては、上記したものをを用いることができる。

[0033] 一次処理された回収粉末は、次いでスラリー調製槽7でスラリー化され、更なる異物除去が行われる(以下、この球状粉体をこの粉末を「二次処理された回収粉末」ともいう。)。すなわち、二次処理された回収粉末とは、一次処理された回収粉末のうち、少なくとも一方をスラリー化し、異物除去装置8を通過させて、非着磁性異物、粒径45 μm 以上の着磁性異物又はその両方を更に除去させてなる粉体である、と定義される。この二次処理によって、一次処理された回収粉末に対応した、1又は2以上の二次処理された回収粉末を製造することができる。

[0034] スラリー調製に用いる一次処理された回収粉末は、その平均粒径が30 μm 超、5〜30 μm 又はその両方であることが好ましい。これらの平均粒径を有する一次処理された回収粉末は、それぞれ更に複数の平均粒径を有する一次処理された回収粉末に分けてからスラリーを調製することもできる。このように、平均粒径の異なる粉体に分けてスラリーを調製することの利点は、同一スラリー濃度である場合、粗い粉体によるスラリーの流動性は細かい粉体によるスラリーの流動性よりも大きいので、高濃度のスラリーを調製して異物除去を行うことができるので生産性が向上することである。しかも、スラリーの調製と取扱いも容易となる。

[0035] 媒体には水又は有機液体を用いる。有機液体としては、炭素数1〜6の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物などを用いることができる。なかでも、水、低級アルコール又はこれらの混合物が好ましい。低級アルコールとしては、特にメタノール及びエタノールが好ましい。とりわけエタノール含量が2〜15体積%のエタノール水溶液が好ましい。スラリーの固形分濃度が5〜50質量%、比重が1.05〜1.42であることが好ましい。スラリーの濃度と比重をこのような範囲にすると、異物除去装置8への流通性がよくなるので異物除去効果が高まる。

[0036] 異物除去装置8とは、例えば磁選機、篩、多層フィルター等の異物除去装置のことである。着磁性異物の場合、その除去効率の観点から、磁石が装填された磁選機が

好ましい。非着磁性異物の除去には例えば、篩、多層フィルター等の異物除去装置を用いることが好ましい。これらの異物除去装置は二種以上を組み合わせることもできるし、また同種の装置を数回繰り返して使用することもできる。磁選機としては上記した磁選機6を用いることができる。この場合において、一次処理された回収粉末が、珪石等の天然物の原料を火炎処理して製造された回収球状シリカ粉末を用いている場合、マルテンサイト系SUSが多く混入する傾向にあるので、磁束密度が好ましくは7,000ガウス以上、より好ましくは10,000ガウス以上の磁石を用いるのが好ましい。

[0037] 異物除去装置8が磁選機である場合、そこにスラリーを通過させるには、その下方からスラリーを供給し上部から垂直方向に排出させる連続式が好ましい。スラリーの流量は、磁束密度が4,000ガウス以上の磁石が装填された磁選機からの排出量(以下、「磁選面流量」ともいう。)として、 $160 \sim 330 \text{ L/H} \cdot \text{m}^2$ とすることが好ましい。とくに、磁力磁束密度が10,000ガウス以上の磁石から構成される磁選機に、磁選面流量を $160 \sim 250 \text{ L/H} \cdot \text{m}^2$ とすることが好ましい。スラリー調製槽7及びスラリー受け槽14と接続されている異物除去装置8の概略説明図を図2に示した。なお、磁選機のかわりに、適当な容器にスラリーを入れ、磁石を挿し込み、スラリー中で磁石を適宜動かすことによって着磁性異物を除去することもできる。

[0038] 異物除去装置8が篩である場合、そのメッシュサイズは一次処理された回収粉末の平均粒径により異なる。たとえば、一次処理された回収粉末の平均粒径が $10 \mu\text{m}$ である場合、目開き $25 \mu\text{m}$ の篩を用いるのが好適である。篩の材質としては、スラリーと篩とが接触して発生する摩耗物による汚染を防止する観点から、ポリエステル、ナイロン、ポリイミド、フッ素系樹脂等が好適である。

[0039] 異物除去装置8が多層フィルターである場合、スラリーを輸送する管の直径に対して5倍程度の大きさの直径を有するものを使用することが好ましい。これにより、スラリーの流れが乱流となり、線状異物であっても容易に除去することができる。フィルターの材質としては、ポリエステル、ナイロン、ポリイミド等が好適である。フィルターは異物の捕捉の観点から、複数個重ねて使用することが好ましいが、あまりにも多くすると通過速度が遅くなるので、3～10個重ねることが好ましい。

[0040] 異物が更に除去されたスラリーをスラリー受け槽14で受ける。得られたスラリーをそのまま用いる用途もあるが、通常は乾燥されてから用途に供される。媒体の種類により乾燥手段は異なるが、例えば、水やエタノール水溶液等の水性媒体を使用してスラリーを調製した場合、低温減圧乾燥機を用い、温度110～140℃、真空度300～10 Torrで60～150分乾燥される。さらには、スラリーを乾燥させて製造された粉体は、上記した回収球状シリカ粉末、一次処理された回収粉末、及び上記以外の二次処理された回収粉末から選ばれた少なくとも一種の粉末と混合してから用途に供することもできる。

[0041] 本発明によって製造される球状金属酸化物粉末は球状シリカ粉末であり、その平均球形度が0.75以上、平均粒子径が5～30 μm 、粒径45 μm 以上の着磁性異物の量が10個/50g以下であることが好ましい。このような球状シリカ粉末は半導体封止材用フィラーとして特に好適である。

実施例

[0042] [実施例1]

原料シリカ粉末(株式会社ニッチツ製、F2075、平均粒径20 μm 、異物の量607個/50g(表1中、「除鉄前原料粉末」として示す))を、磁束密度が12000ガウスの磁石が組み込まれた異物除去装置に、空気をキャリアガスとして600kg/hrの割合で通過させた。その結果、異物の量は表1に示すとおりとなった(表1中、「除鉄後原料シリカ粉末」として示す。

[0043] 異物除去装置は、ステンレス製の枠体(150mm×225mm)の内部に、図3に示される永久磁石(直径25mm、長さ150mm、10本)を格子状に5段重ねたものである(合計の磁石数50本)。

[0044] 異物の除去された原料シリカ粉末を、LPGと酸素の燃焼によって火炎の形成された炉に、二流体ノズルを用い、0.3MPaの酸素ガスをキャリアガスとして噴射して球状化した。噴射量は400kg/hr、火炎温度は1850℃とした。

[0045] 得られた球状化処理物(球状シリカ粉末)を捕集装置(サイクロン)にブロワーで吸引して導き、その全量を回収し、粒径45 μm 以上の着磁性異物の量(表1中、「回収球状シリカ粉末」として示す。)、平均粒径及び平均球形度を測定した。それらの結果

を表1に示す。

[0046] 〔比較例1〕

原料シリカ粉末から異物の除去を行わないで火炎中に噴射したこと以外は、実施例1と同様にして回収球状シリカ粉末を製造した。なお、用いた原料シリカ粉末(株式会社ニッチツ製、F2075)の異物の量は表1に示すとおりである。

[0047] 〔実施例2〕

原料シリカ粉末を異物除去装置に400kg/hrの割合で通過させたこと以外は、実施例1と同様にして回収球状シリカ粉末を製造した。なお、用いた原料シリカ粉末(株式会社ニッチツ製、F2075)の異物の量は表1に示すとおりである。

[0048] 〔実施例3〕

異物除去装置として磁束密度が8000ガウスの磁石を格子状に3段重ねたものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして回収球状シリカ粉末を製造した。なお、用いた原料シリカ粉末(株式会社ニッチツ製、F2075)の異物の量は表1に示すとおりである。

[0049] 〔実施例4〕

原料シリカ粉末を異物除去装置に400kg/hrの割合で2回通過させたこと以外は、実施例1と同様にして回収球状シリカ粉末を製造した。なお、用いた原料シリカ粉末(株式会社ニッチツ製、F2075)の異物の量は表1に示すとおりである。

[0050] 〔実施例5〕

異物除去装置として磁束密度が12000ガウスの磁石を1段用いたこと以外は、実施例1と同様にして回収球状シリカ粉末を製造した。なお、用いた原料シリカ粉末(株式会社ニッチツ製、F2075)の異物の量は表1に示すとおりである。

[0051] 実施例1～5及び比較例1で製造された回収球状シリカ粉末から更に異物を除去した。除去方法は、上記原料シリカ粉末をこれらの回収球状シリカ粉末に変えたこと以外は実施例1と同一条件で行った。それに含まれる異物の量を測定した。その結果を「更なる異物除去品」として表1に示す。また、平均粒径及び平均球形度も測定した。その結果も表1に併記する。

[0052] 回収球状シリカ粉末中に含まれる異物の量(表1中「球状シリカ粉末」と更なる異物

除去品に含まれる異物の量(表1中「更なる異物除去品」)とから、除去効率を求めた。結果を表1に併記する。

$$\text{除去効率(\%)} = (\text{「回収球状シリカ粉末」} - \text{「更なる異物除去品」}) \times 100 / \text{「回収球状シリカ粉末」}$$

[0053] [表1]

[0054] [表2]

表1(続き)

	実施例5			
	除鉄前原料粉末	除鉄後原料粉末	回収球状シリカ粉末	更なる異物除去品
異物数 (個/50g)	614	409	474	255
除去効率 (%)	46%			
平均粒径 (μm)	22	22	23	21
平均球形度	-	-	0.83	0.82
異物除去装置の磁石の磁力及び段数	12000G, 1段		12000G, 5段	
フィード量 (kg/hr)	600		600	
除鉄回数	1回		1回	

[0055] [実施例6]

図1に示す装置を用い、球状シリカ粉末を製造した。原料タンク1の下部に異物除去装置9が接続されており、異物除去装置9には炉体2が接続されている。炉体2(縦型燃焼炉)の頂部に二流体ノズルが組み込まれたバーナーを設置し、炉体2の下部に分級機3(サイクロン)が接続されており、該分級機3に捕集機4(バグフィルター)が接続されており、炉体2の下部にはまた回収装置10が接続されている。分級機3及び捕集機4の下部にもそれぞれ異物除去装置11及び異物除去装置12が接続されている。異物除去装置9、11、12、13としては、12,000ガウスの棒磁石を1段目が3列(3本)、2段目が4列(4本)、3段目が3列(3本)、4段目が4列(4本)、5段目が3列(3本)の5段構造(合計の磁石本数は17本)のボックス型磁選機を用いた。

[0056] <平均粒径の異なる回収球状シリカ粉末の製造>

原料シリカ粉末(株式会社ニッチツ製、F2075、平均粒径: $20\mu\text{m}$)を原料タンク1に貯蔵した。原料シリカ粉末50g中に含まれる粒径 $100\mu\text{m}$ 以上の着磁性異物(以

下、「+100 μ m」ともいう。）及び粒径45 μ m以上の着磁性異物（以下、「+45 μ m」ともいう。）の個数は表3に示すとおりであった。

[0057] [表3]

	$\geq 100 \mu m$	$\geq 45 \mu m$
異物数（個 / 50 g）	8	538

[0058] LPGと酸素を燃焼バーナーから噴射することによって形成された火炎中に、原料シリカ粉末を粉状のまま、酸素ガスをキャリアガスとして二流体ノズルから噴射した。供給速度は350kg/hrである。火炎温度は1850°C、原料シリカ粉末が炉内を通過する時間は2秒程度である。原料シリカ粉末を火炎中で球状化しながらブロワーで吸引し、分級機3で分級し、平均粒径の異なる2種の粉末を得、そのうち平均粒径の小さな粉末を捕集機4へ導いた。他方、ブロワーで吸引されずに自然落下した粉末を回収装置10で回収した。このようにして得られた平均粒径の異なる3種の回収球状シリカ粉末、すなわち炉体下部からの捕集品（以下、「炉体下部捕集品」ともいう。）と、サイクロンからの捕集品（以下、「サイクロン捕集品」ともいう。）と、バグフィルターからの捕集品（以下、「バグ捕集品」ともいう。）とを、捕集タンク5にそれぞれ捕集した。これらの回収球状シリカ粉末について、平均粒径、平均球形度、+100 μ mの数及び+45 μ mの数を測定した。それらの結果を表4に示す。

[0059] [表4]

	炉体下部捕集品		サイクロン捕集品		バグ捕集品	
	$\geq 100 \mu m$	$\geq 45 \mu m$	$\geq 100 \mu m$	$\geq 45 \mu m$	$\geq 100 \mu m$	$\geq 45 \mu m$
異物数（個 / 50 g）	2	128	2	105	2	92
平均粒径（ μm ）	42		21		4	
平均球形度	0.89		0.90		0.92	

[0060] <一次処理された回収粉末の製造>

得られた回収粉末のうち、サイクロン捕集品を磁選機6の上方から供給し下方に排出して異物の除去を行い、一次処理された回収粉末を製造した。なお、キャリアガスとして空気を用い、サイクロン捕集品の供給量を270kg/hrとした。一次処理された回収粉末の平均粒径、平均球形度、+100 μ mの数及び+45 μ mの数を表5に示す。

[0061] [表5]

	一次処理された回収粉末		二次処理された回収粉末	
	$\geq 100\mu\text{m}$	$\geq 45\mu\text{m}$	$\geq 100\mu\text{m}$	$\geq 45\mu\text{m}$
異物数 (個 / 50 g)	1	82	0	8
平均粒径 (μm)	21		20	
平均球形度	0.90		0.90	

[0062] <スラリー調製>

得られた一次処理された回収粉末及び5質量%エタノール水溶液をステンレス製スラリー調製槽7に所定量入れ、スクリュー式攪拌混合機にかけて混合し、固形分濃度が35質量%、比重1.24のスラリーを調製した。

[0063] <二次処理された回収粉末の製造>

得られたスラリーを異物除去装置8で処理し、二次処理された回収粉末を製造し、スラリー受け槽14で受けた。異物除去装置8としては、磁選機(日本マグネティックス株式会社製商品名「CSC-250X」)を用いた。なお、磁選面流量をフィード量 $162\text{L}/\text{H}\cdot\text{m}^2$ にし、下方から上方に垂直方向にスラリーを通過させた(図2参照)。その後、低温減圧乾燥機(中央化工機株式会社製商品名「振動乾燥機VH-25型」)で、温度 120°C 、真空度150Torr、120分間の乾燥を行った。平均粒径、平均球形度、 $+100\mu\text{m}$ の数及び $+45\mu\text{m}$ の数を表5に示す。

[0064] [実施例7~9]

異物除去装置8へのスラリーの磁選面流量を表6に示すように種々変更した以外は、実施例6と同様にして二次処理された回収粉末を製造した。それらの結果を表6に示す。実施例6~9により、磁選面流量を $160\sim 330\text{L}/\text{H}\cdot\text{m}^2$ にすると、粒径 $45\mu\text{m}$ 以上の異物の個数をより少なくすることができることがわかった。

[0065] [表6]

	実施例 7		実施例 8		実施例 9	
	$\geq 100\mu\text{m}$	$\geq 45\mu\text{m}$	$\geq 100\mu\text{m}$	$\geq 45\mu\text{m}$	$\geq 100\mu\text{m}$	$\geq 45\mu\text{m}$
異物数 (個 / 50 g)	0	12	0	8	1	14
平均粒径 (μm)	19		19		19	
平均球形度	0.89		0.89		0.89	
磁選面流量 ($\text{L}/\text{H}\cdot\text{m}^2$)	155		320		341	

[0066] [実施例10]

スラリーを異物除去装置8に通過させてから、更に多層フィルターを通過させた後、乾燥したこと以外は実施例6と同様にした。多層フィルターとしては、直径200mmの円筒缶に目開き $69\mu\text{m}$ のフィルター8枚を重ねた多層フィルターものを用いた。その結果を表7に示す。実施例10では、着磁性異物以外に、非着磁性金属線(SUS製、長さ1mm)を2本除去することができた。

[0067] [表7]

	$\geq 100\mu\text{m}$	$\geq 45\mu\text{m}$
異物数 (個/50g)	0	8
平均粒径 (μm)	20	
平均球形度	0.91	

[0068] [実施例11]

スラリーを異物除去装置8に通さずに多層フィルターに通過させたこと以外は、実施例10と同様にした。その結果を表8に示す。多層フィルターは実施例10で用いたのと同様である。実施例6と実施例11の対比から、一次処理された回収粉末をスラリーにして磁選機を通すことにより、 $45\mu\text{m}$ 以上の異物の個数をより少なくすることができることがわかった。

[0069] [表8]

	$\geq 100\mu\text{m}$	$\geq 45\mu\text{m}$
異物数 (個/50g)	0	13
平均粒径 (μm)	20	
平均球形度	0.91	

[0070] [実施例12]

スラリー調製用溶媒として5質量%エタノール水溶液の代わりに純水を用いたこと以外は実施例6と同様にした。その結果を表9に示す。実施例6と実施例12の対比から、スラリーに純水を用いても、異物除去効果が同等であることがわかった。但し、水スラリーの場合、二次処理された回収粉末の乾燥時間が10分長くなった。

[0071] [表9]

	$\geq 100\mu\text{m}$	$\geq 45\mu\text{m}$
異物数 (個/50g)	0	8
平均粒径 (μm)	20	
平均球形度	0.91	

[0072] [実施例13、14]

サイクロン捕集品の代わりに、炉体下部捕集品(実施例13)又はバグ捕集品(実施例14)を用いたこと以外は、実施例6と同様にして一次処理し、スラリーを調整し、二次処理した。それらの結果を表10に示す。実施例6、13、14の結果から、平均粒径が大きい粒子を用いた方が、平均粒径が小さい粒子を用いた場合に比べて、粒径 $45\mu\text{m}$ 以上の異物の個数をより少なくすることができることがわかった。

[0073] [表10]

	炉体下部捕集品		バグ捕集品	
	$\geq 100\mu\text{m}$	$\geq 45\mu\text{m}$	$\geq 100\mu\text{m}$	$\geq 45\mu\text{m}$
異物数 (個 / 50g)	0	6	0	14
平均粒径 (μm)	42		4	
平均球形度	0.89		0.92	

[0074] [実施例15]

実施例15-1

実施例6で製造された二次処理された回収粉末100質量部と、実施例6の捕集タンクで捕集されたバグ捕集品10質量部とを混合した。

実施例15-2

一方、実施例6の捕集タンクで捕集されたサイクロン捕集品100質量部とバグ捕集品10質量部との混合粉体を用いて、実施例6と同様にして二次処理された回収粉末を製造した。

平均粒径、平均球形度、 $+100\mu\text{m}$ の数及び $+45\mu\text{m}$ の数を、それぞれ測定した。結果を表11に示す。

[0075] [表11]

	実施例15-1		実施例15-2	
	$\geq 100\mu\text{m}$	$\geq 45\mu\text{m}$	$\geq 100\mu\text{m}$	$\geq 45\mu\text{m}$
異物数 (個 / 50g)	0	9	0	12
平均粒径 (μm)	18		21	
平均球形度	0.90		0.90	

[0076] 両者の対比から、平均粒径の大きい粉体(サイクロン捕集品)のみ二次処理した回収粉末を製造しておき、これに微粉(バグ捕集品)を混合した粉体(実施例15-1)は、平均粒径の大きい粉体(サイクロン捕集品)と微粉(バグ捕集品)とを混合して得られ

た粉体を一次処理し、次いでスラリーにして二次処理を行って製造した粉体(実施例15-2)よりも、粒径 $45\mu\text{m}$ 以上の異物の個数が少なくなることがわかった。

[0077] [実施例16]

サイクロン捕集品を磁選機6に供給することなく、スラリー調整槽7でスラリーを調製したこと以外は、実施例6と同様にして球状シリカ粉末を製造した。その結果を表12に示す。実施例6と実施例16との対比から、スラリー調製後の磁選機による異物除去により、 $45\mu\text{m}$ 以上の異物の個数をより少なくすることができるとわかった。

[0078] [表12]

	$\geq 100\mu\text{m}$	$\geq 45\mu\text{m}$
異物数 (個 / 50g)	1	28
平均粒径 (μm)	21	
平均球形度	0.91	

[0079] <粒径 $100\mu\text{m}$ 以上の着磁性異物の量の測定>

スケール付きマイクロスコープ(Hirox製KH-3000モデル)を用いて、フィルターの全領域にマイクロスコープを倍率100倍で移動させて、フィルター上の粒径 $45\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ と $100\mu\text{m}$ 以上の着磁性異物の数を測定した。

<粒径 $45\mu\text{m}$ 以上の着磁性異物の量の測定>

球状シリカ粉末中に含まれる粒径 $45\mu\text{m}$ 以上の着磁性異物の量を、以下の方法により測定した。

(a) 磁石

磁石として、図4に示す構造の磁石を準備した。この磁石は、直径25mm、長さ150mmの円筒状カバー31の内部に、図示されるような配置で、長さ20mmの円柱状磁石片32が、厚み1mmのスペーサ33を介して固定されている。円筒状カバーは、SUS316製であった。磁石の磁束密度は、10000ガウスであった。

[0080] (b) 磁性体の準備

次に、袋状のゴム製被膜(ラテックス(天然ゴム)、長さ180mm、直径25mm)を磁石に密着して被覆した。この際、まず、袋状のゴム製被膜の内部に脱イオン水を8割ほど注入し、ゴム製被膜を円筒状に膨らませて安定化し、その中に磁石を先端から110mm挿入した。内部の脱イオン水を除去した後、ゴム製被膜を被着した状態で、マ

イクロスコープ(Hirox製KH-3000モデル)で磁石に被着したゴム製被膜の厚みを測定した。被着時のゴム製被膜の厚みは、0.02mmであった。このようにゴム製被膜を被着した磁石を、以降、単に被着磁石という。

[0081] (c)操作

被着磁石をスラリー中に挿入し、攪拌装置により、回転数550rpmで1分間スラリーを攪拌した。攪拌は、5秒毎に回転方向が逆になるようにして行った。操作は25℃で行った。

[0082] 着磁性粒子の付着した被着磁石をスラリーから取り出し、空のビーカーの上方に移動し、脱イオン水でゴム製被膜を洗浄して該ビーカー内に着磁性粒子を落とし入れた。その後、被着磁石を別の空のビーカー内に入れ、ゴム製被膜と磁性体との間に脱イオン水を注入し、被着磁石からゴム製被膜を脱着した。別の容器内で、脱イオン水の入ったゴム製被膜の表面を脱イオン水で洗浄して、ゴム製被膜から着磁性粒子を脱離させた。容器からゴム製被膜を取り出した後、脱イオン水を該容器に注入し、全体として500mLの分散液とした。また残ったスラリーを保管した。

[0083] 得られた分散液を、直径25mmのナイロンフィルター(目開き35 μ m)を装着した吸引ろ過装置によりろ過し、そのナイロンフィルター上に着磁性粒子を収集した。得られたナイロンフィルターを、マイクロスコープ(Hirox製KH-3000モデル)にセットし、100倍の倍率にてフィルター全領域を移動させながら、ナイロンフィルター上に収集された着磁性粒子の粒径別個数を計測した。結果を表1から4に示す。

[0084] (d)着磁性異物の回収確認

残ったスラリーを、再度上記操作(c)に従って洗浄及びろ過したところ、回収された着磁粒子の個数は0個であった。更に同じ操作を3回繰り返して、残存している着磁物の回収を試みたが、回収された着磁物はいずれも0個であった。これにより、スラリー中に含まれる着磁性粒子は全て回収し、計測に供したことを確認した。

[0085] <非着磁性異物の量の測定>

フィルター上の非着磁性異物の大きさと数を目視により確認した。

<平均粒径及び平均球形度の測定>

平均粒径はレーザー回折式粒度分布測定器(シーラス社製、シーラス・グラニュロメ

ーター／モデル920)により測定した。試料0.35gを秤取り、イオン交換水100mLの入った100mLビーカーに投入する。分散効果向上のためエタノール1滴を加えて、超音波を180秒照射することにより試料を分散させて、試料の粒度分布を測定した。

[0086] 平均球形度は、フロー式粒子像分析装置(SYSMEX社製FPIA3000)で対象粒子の投影面積及び投影周囲長を測定し、以下の式を用いて計算することにより求めた。試料10gを200mLビーカーに秤取り、イオン交換水150mLを加えた。超音波を3分間照射することにより試料を分散させ、JIS篩45 μ mで篩い分け篩い上の試料を測定サンプルとした。篩い上より0.02～0.03gの測定サンプルを分取して20mLガラス容器に投入し、25質量%プロピレングリコール水溶液5mLを加えて、フロー式粒子像分析装置で対象粒子の投影面積及び投影周囲長を測定した。

$$\text{平均球形度} = \{(\text{対象粒子の投影面積}) * 4\pi\}^2 / (\text{対象粒子の投影周囲長})^2$$

産業上の利用可能性

[0087] 本発明の方法で製造された球状金属酸化物粉末は、半導体封止材の充填材、基板、電子材料等として使用することができる。さらには、更なる異物を除去した球状金属酸化物粉末を製造するための原料として使用することができる。

図面の簡単な説明

[0088] [図1]本発明の球状金属酸化物粉末の製造方法の概略説明図

[図2]スラリー調製槽7と接続されている異物除去装置8の概略説明図

[図3]実施例で使用した多段式永久磁石の概略を示す。

[図4]実施例で使用した棒磁石の断面図(a)及び斜視図(b)を示す。

符号の説明

- [0089] 1 原料タンク
2 炉体
3 分級機
4 捕集機
5 捕集タンク
6 磁選機

- 7 スラリー調製槽
- 8 異物除去装置
- 9、11、12、13 異物除去装置
- 10 回収装置
- 14 スラリー受け槽
- 20 外筒
- 21 永久磁石
- 22 磁石抜き出し部
- 31 円筒状カバー
- 32 円柱状磁石片
- 33 スペーサ

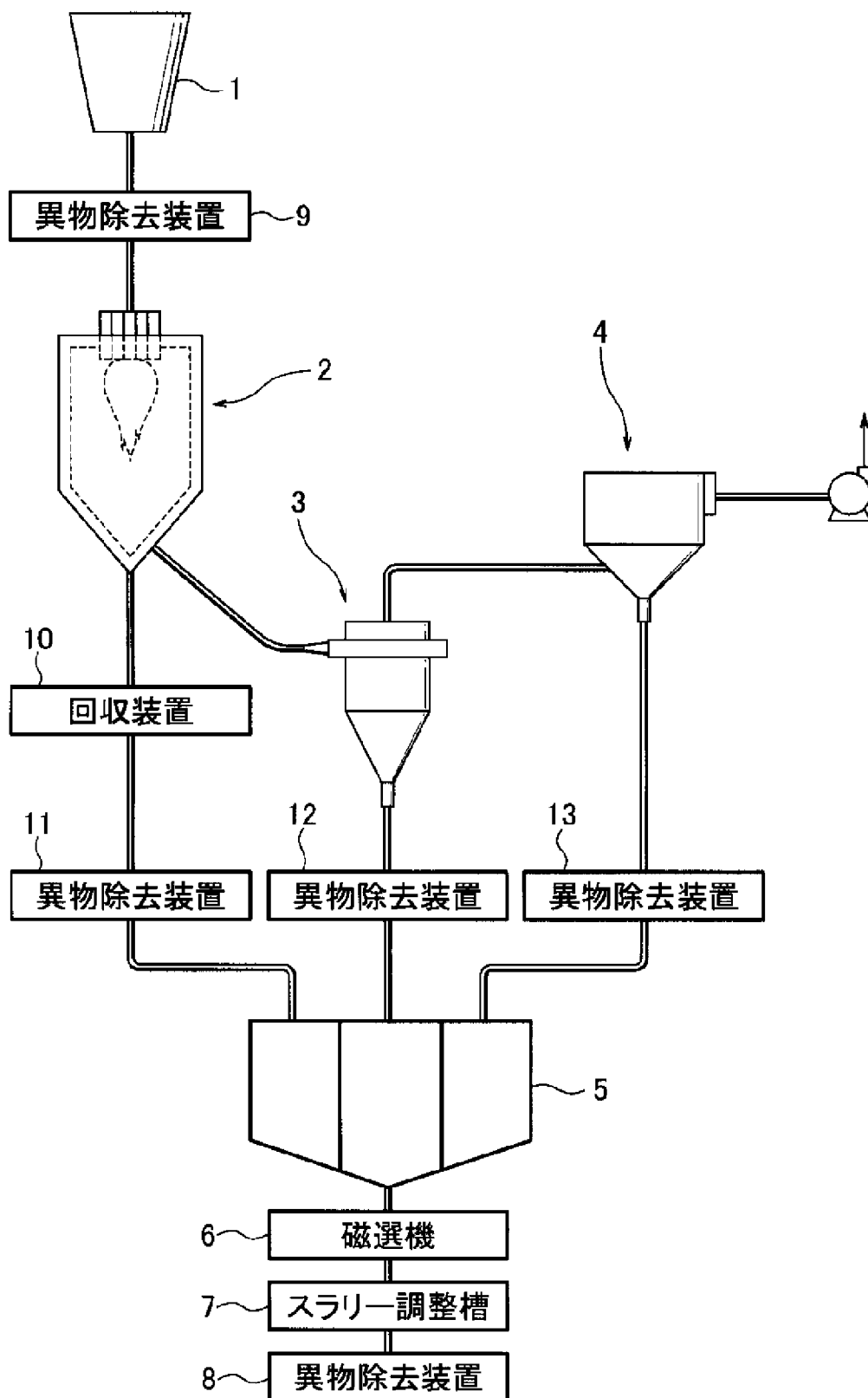
請求の範囲

- [1] 金属粉末、金属酸化物粉末及び金属水酸化物粉末からなる群からなる群から選ばれる1種又は2種以上の原料粉末を火炎中に噴射して球状化し、それを捕集装置で回収する工程を含む球状金属酸化物粉末の製造方法において、上記原料粉末及び捕集装置で回収された球状粉末の少なくとも一方の粉末を含む被処理粉末を、異物除去装置を通過させ、被処理粉末中の異物を450個/50g以下に低減する工程を含むことを特徴とする球状金属酸化物粉末の製造方法。
- [2] 原料粉末中の異物を低減する方法が、原料粉末をキャリアガスに同伴させ、磁束密度4,000ガウス以上の磁石が組み込まれた磁選機に、50～800kg/hrの割合で通過させ、原料粉末中の粒径45 μ m以上の着磁性異物を低減させることを特徴とする請求項1記載の製造方法。
- [3] 捕集装置で回収された球状粉末の異物を低減する方法が、球状粉末をキャリアガスに同伴させ、磁束密度4,000ガウス以上の磁石が組み込まれた磁選機に、50～800kg/hrの割合で通過させ、球状粉末中の粒径45 μ m以上の着磁性異物を低減させることを特徴とする請求項1又は2に記載の製造方法。
- [4] 原料粉末中の粒径45 μ m以上の着磁性異物を80～200個/50gに調整することを特徴とする請求項1、2又は3記載の製造方法。
- [5] 球状粉末中の粒径45 μ m以上の着磁性異物を5～40個/50gに調整することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [6] 捕集装置で回収された球状粉末が、平均粒径の異なる複数の粉体に分級して捕集された少なくとも一種の球状粉末であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。
- [7] 分級して捕集された少なくとも一種の球状粉末の平均粒径が、30 μ m超、5～30 μ m及び5 μ m未満から選ばれた少なくとも一方であることを特徴とする請求項6記載の製造方法。
- [8] 異物の低減された球状粉末の少なくとも一方を用いてスラリーを調製し、それを異物除去装置に通過させて非着磁性異物、粒径45 μ m以上の着磁性異物又はその両方を更に低減させることを特徴とする請求項7記載の製造方法。

- [9] 媒体が水、アルコール又はこれらの混合物であり、固形分濃度が5～50質量%、比重が1.05～1.42であるスラリーを調製することを特徴とする請求項8記載の製造方法。
- [10] 異物除去装置が、磁束密度が4,000ガウス以上の磁石が装填された磁選機であり、そこへスラリーを磁選面流量 $160 \sim 330 \text{ L/H} \cdot \text{m}^2$ にして通過させることを特徴とする請求項8又は9記載の製造方法。
- [11] 球状金属酸化物粉末が球状シリカ粉末であり、その平均球形度が0.75以上、平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上の着磁性異物の量が10個/50g以下であることを特徴とする請求項8、9又は10記載の製造方法。
- [12] 金属酸化物粉末及び金属水酸化物粉末の少なくとも一方からなる原料粉末を火炎中に噴射して球状化し、それを捕集系で回収する工程を含む球状金属酸化物粉末の製造方法において、上記原料粉末中の粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上の異物を、異物除去装置を通過させることにより450個/50g以下に減ずる工程を含むことを特徴とする球状金属酸化物粉末の製造方法。

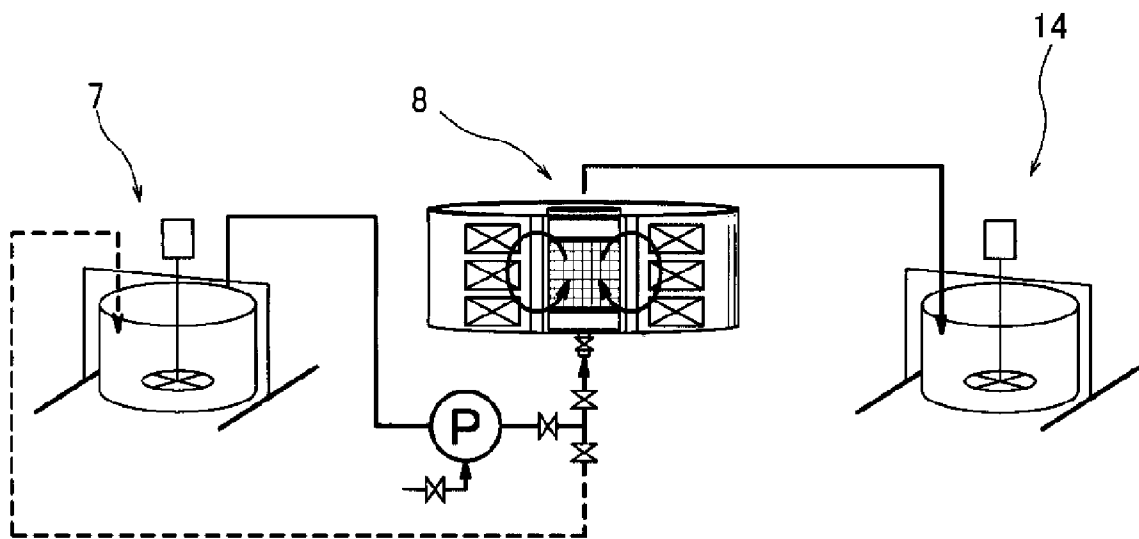
[図1]

FIG.1



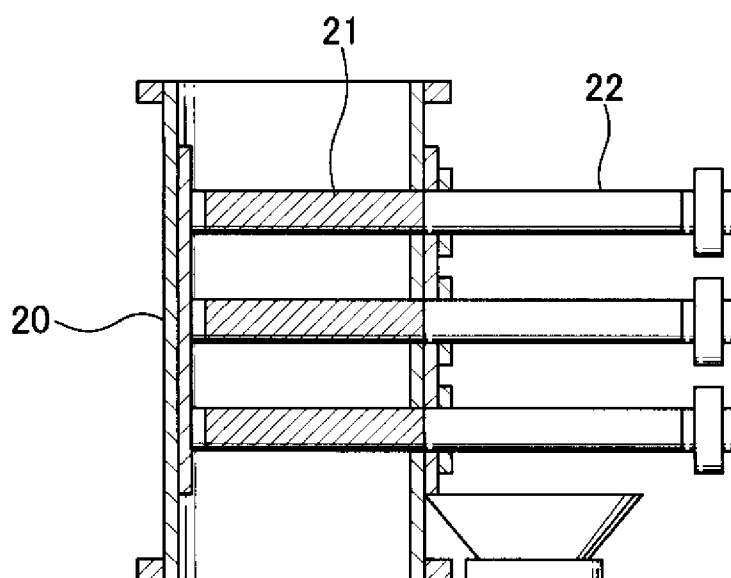
[図2]

FIG.2



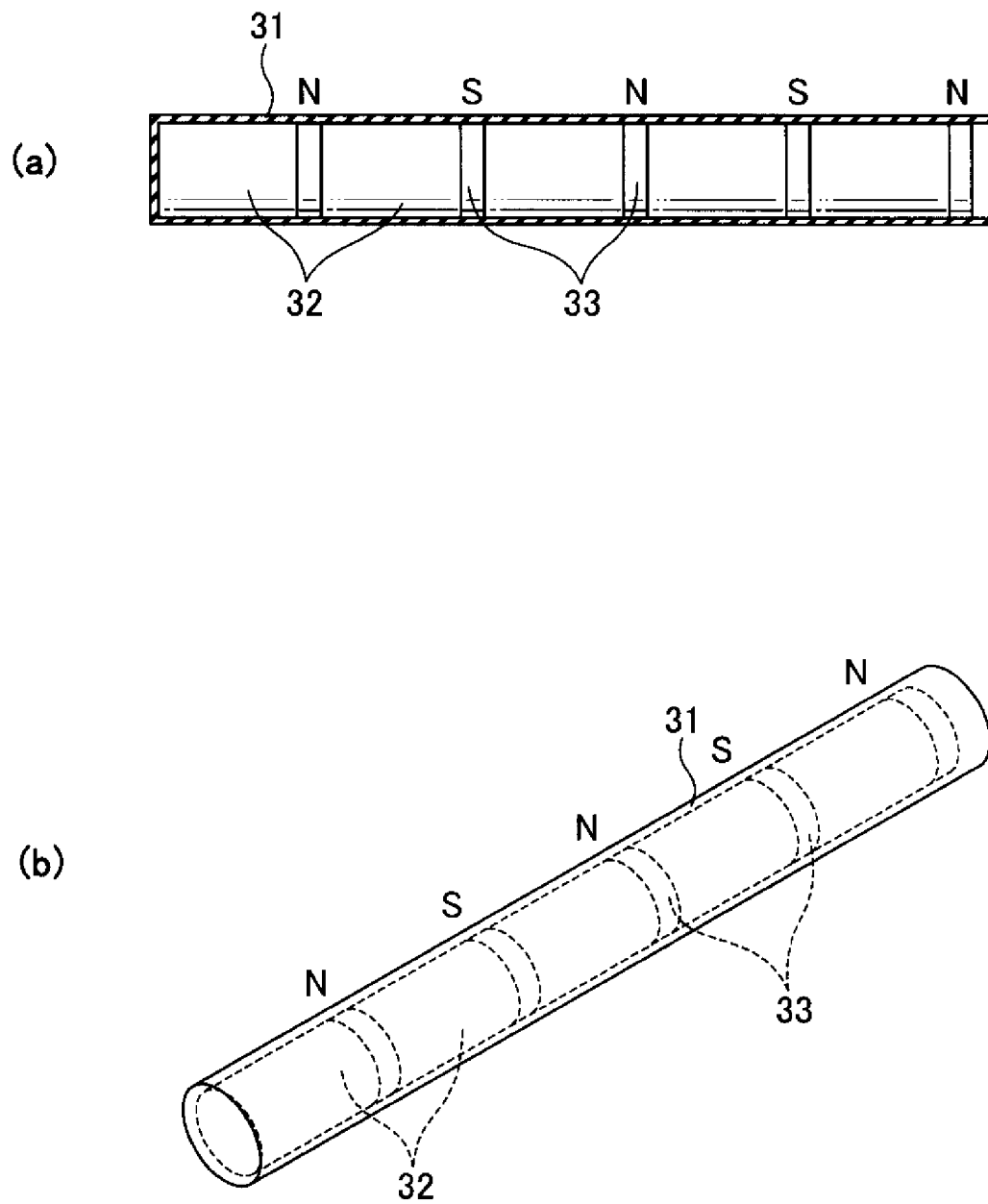
[図3]

FIG.3



[図4]

FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/065937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/18(2006.01)i, C01B13/32(2006.01)i, B03C1/02(2006.01)i, B03C1/26(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)

C01B33/00-33/193, B03C1/00-1/30

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
Y	JP 2002-179409 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 June, 2002 (26.06.02), Par. Nos. [0008] to [0017] (Family: none)	1-12
Y	JP 11-047633 A (Toshiba Chemical Corp.), 23 February, 1999 (23.02.99), Claims; Par. No. [0001]; drawings (Family: none)	1-12
Y	JP 2000-317342 A (Nippon Magnetics Kabushiki Kaisha), 21 November, 2000 (21.11.00), Claims; Par. No. [0001]; drawings (Family: none)	1-12

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
12 September, 2007 (12.09.07)

Date of mailing of the international search report
25 September, 2007 (25.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/065937

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-187302 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 14 July, 2005 (14.07.05), Claims; Par. Nos. [0001], [0087] to [0111] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01B33/18(2006.01)i, C01B13/32(2006.01)i, B03C1/02(2006.01)i, B03C1/26(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（I P C）） Int.Cl. C01B33/00-33/193, B03C1/00-1/30			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-179409 A (電気化学工業株式会社) 2002.06.26, 【0008】-【0017】（ファミリーなし）		1-12
Y	JP 11-047633 A (東芝ケミカル株式会社) 1999.02.23, 特許請求の範囲, 【0001】, 図面（ファミリーなし）		1-12
Y	JP 2000-317342 A (日本マグネティックス株式会社) 2000.11.21, 特許請求の範囲, 【0001】, 図面（ファミリーなし）		1-12
☒ 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 1 2 . 0 9 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 2 5 . 0 9 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 柿▲さき▼ 美陶 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6	4 G 3 3 4 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-187302 A (三菱レイヨン株式会社) 2005. 07. 14, 特許請求の範囲, 【0001】 , 【0087】 - 【0111】 (ファミリーなし)	1-12