

(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
2019年1月24日(24.01.2019)



(10) 国際公開番号

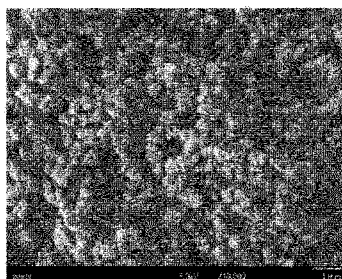
WO 2019/017435 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/26 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
C01B 33/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/027107
- (22) 国際出願日: 2018年7月19日(19.07.2018)
- (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 2017-141266 2017年7月20日(20.07.2017) JP
- (71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加藤 博和(KATO, Hirokazu); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 伊左治 忠之(ISAJI, Tadayuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 谷本 健二(TANIMOTO, Kenji); 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖1 1 番1 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 栗原 浩之, 外 (KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル6階 栗原国際特許事務所 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,

(54) Title: SILICATE COMPOUND MICROPARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 珪酸塩化合物微粒子及びその製造方法

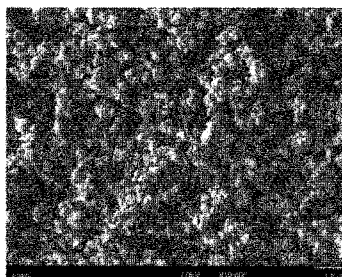
(a)



実施例1
AA

FIG. 1:
AA Example

(b)



実施例2 AA

(57) Abstract: These silicate compound microparticles have a ratio (d_{50}/d_s) of dispersed particle diameter (d_{50}) to primary particle diameter (d_s) of at least 1.0 but less than 3.0, where d_{50} and d_s are derived from conversion to spherical particles from the specific surface area measured by the nitrogen adsorption method. The particles also have a crystal particle diameter of 45 to 100 nm as calculated from the X-ray diffraction peak attributed to the (102) plane of the β -eucryptite phase.



WO 2019/017435 A1

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, 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))

(57) 要約: 窒素吸着法による比表面積から球形粒子に換算した一次粒子径 (d_s) と、分散粒子径 (d_{50}) と、の比 (d_{50}/d_s) が 1.0 以上 3.0 未満であり、 β -ユークリプタイト相の (102) 面に帰属する X 線回折ピークから算出される結晶子径が 45 nm 以上 100 nm 以下である。

明 細 書

発明の名称：珪酸塩化合物微粒子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、珪酸塩化合物微粒子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の普及に伴い、その主要部品であるプリント配線基板の需要が増大している。回路の高集積化や多層化が進むなか、基板の熱膨張係数（C T E : C o e f f i c i e n t o f T h e r m a l E x a p a n s i o n）に対して半導体封止材料のC T Eが大きくなると、回路破壊の原因になる。そこで、封止材料のC T Eを低減させる目的で、該材料を構成するエポキシ樹脂等の耐熱性樹脂に、C T Eの小さな無機物（非晶質シリカ微粒子等）をフィラーとして充填する技術が用いられている。

[0003] 上記のような封止材料のフィラーとしてだけでなく、非晶質シリカ微粒子を、アンダーフィリングのフィラーとして利用する技術も用いられている。すなわち、ワイヤーボンディングやフリップチップボンディング等で基材に実装された回路は、外力や応力に対して脆弱であるケースが多いため、比較的小さな力で破断しやすい。そこで、アンダーフィルと呼ばれる液状硬化性樹脂（エポキシ樹脂等）を基板部品間に浸透させ、接続信頼性を確保することが行われている。ここで、樹脂の熱膨張・収縮が原因となり、ボンディングの破壊が引き起こされる場合も予想されるため、このような樹脂の熱膨張・収縮を抑制する目的で、C T Eの小さな無機物（非晶質シリカ微粒子等）をフィラーとして充填する技術が用いられている。

[0004] ただ、このような非晶質シリカ微粒子を充填する技術にあっては、非晶質シリカは、例えばエポキシ樹脂に比べればそのC T Eは小さい値であるものの、「正」のC T Eを示すため、封止材料やアンダーフィリングの形成材料（エポキシ樹脂等を主成分としたコンポジットレジン）のC T Eを効果的に低減させる点で改善の余地があった。

[0005] ここで、珪酸塩化合物の一つである β -ユークリプタイト (β - LiAlSiO_4) は、負のCTEを有する物質として知られているため、これをフィラーとして利用することが考えられる。一方、封止材料やアンダーフィリングのフィラーとして β -ユークリプタイトを利用するには、樹脂に高密度で充填できるよう、粒子径を小さくし、かつ樹脂への分散性を高くする必要がある。また、負のCTEを示すのは、 β -ユークリプタイトの特異的な結晶構造に由来するため、特にアンダーフィリングの用途では、高い結晶性を有することが不可欠となる。

[0006] 上記のようにCTEを低減させる目的とは別に、誘電損失を低減させて絶縁機能を発揮させる目的で、エポキシ樹脂等に非晶質シリカ微粒子を充填することもある。

[0007] 例えば、珪酸塩化合物の一つである、マグネシウムを含んだフォルステライト (Mg_2SiO_4) やエンスタタイト (MgSiO_3) は、高周波領域における誘電損失が小さく、高い絶縁性を示す物質として知られている。これらの化合物は、マイクロ波領域で使用される誘電体セラミックスの材料として用いられているが、樹脂の誘電損失を低減させるフィラーとして利用するには、 β -ユークリプタイトの場合と同様に、樹脂に高密度で充填できるよう、粒子径を小さくし、かつ樹脂への分散性を高くする必要がある。更に、高周波領域における誘電損失を小さくする上では、高い結晶性を有することが不可欠である。

[0008] 以上の点に関して、 Li_2O 、 Al_2O_3 及び SiO_2 を出発原料とし、これらを所定のモル比で混合した後に熱処理する粉末合成法により、ユークリプタイトのセラミックフィラーを製造する方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1には、単一相のユークリプタイトを合成する場合、 $1000\sim1400^\circ\text{C}$ の熱処理が好ましいと記載されている。

[0009] また、 LiCl 、 AlCl 及び Na_2SiO_3 の各水溶液を混合した後、沈殿又は析出させて微粒子を形成し、該微粒子を $700\sim1300^\circ\text{C}$ で熱処理させてユークリプタイトのフィラーを製造する方法が開示されている（例え

ば、特許文献2参照)。

[0010] また、水溶性リチウム塩、水溶性アルミニウム塩及びコロイダルシリカを含有する溶液を噴霧乾燥し、その後大気中で焼成することにより600～1300℃の範囲で β -ユークリプタイト微粒子を製造する方法が開示されている(例えば、特許文献3参照)。

[0011] また、 $Mg(OH)_2$ 粉末又は MgO 粉末と平均一次粒子径10 μm 以下の SiO_2 粉末とを水中で混合粉碎し、スプレードライヤーによる噴霧乾燥後、1100℃で焼成した後、湿式粉碎及び噴霧乾燥を行うことにより、平均一次粒子径が0.05～0.15 μm のフォルステライト粉末を製造する方法が開示されている(例えば、特許文献4参照)。

[0012] 更に、水溶性マグネシウム塩及びコロイダルシリカを含有する溶液を噴霧乾燥した後、大気中で800～1000℃の温度で焼成することにより、粉碎工程を経ることなく、電子顕微鏡観察による一次粒子径が1～200nmの範囲のフォルステライト微粒子を製造する方法が開示されている(例えば、特許文献5参照)。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開2008-255004号公報

特許文献2：特開2014-131042号公報

特許文献3：国際公開第2016/117248号

特許文献4：特開2003-327470号公報

特許文献5：国際公開第2015/146961号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] しかしながら、特許文献1では、ユークリプタイトを、比較的高温で熱処理して製造しているため、この熱処理に起因した、粒子同士の強固な凝集や融着が避けられなかった。この場合、粒子径の小さなフィラーを得るには、

強いエネルギーで粉砕しなければならなかった。このような粉砕を経ると、大きさ及び形状が一定でない角形の粒子形態となるため、樹脂への分散性が低下し、充填量に過度な制限が生じていた。更に、粉砕に伴う結晶性の低下やアモルファス相の生成が起こり、コンポジットレジンとしてCTEを低減させる効果が十分に得られなくなる場合もあった。

[0015] また、特許文献2では、 LiCl や AlCl と Na_2SiO_3 との中和反応が生じるため、沈殿物又は析出物が生成し、各元素の分布が不均一になって、ユークリプタイトのフィラーを得るために必要な熱処理の温度が高くなるおそれがあった。熱処理の温度が高くなると、粒子同士の強固な凝集や融着が避けられず、樹脂への分散性が不十分になる可能性があった。また、ナトリウムイオンやリチウムイオンの一部を除去する工程が煩雑であった。そして、得られるユークリプタイトが正のCTEを有する結晶相(α 相)との混相になる場合も避けられず、この場合、CTEを低減する効果が十分に得られなかった。

[0016] また、特許文献3では、得られる β -ユークリプタイトが解砕性や粉砕性に優れないため、粒子径を小さくする際、強いエネルギーで粉砕しなければならなかった。上記の特許文献1と同様、このような粉砕を経ると、大きさ及び形状が一定でない角形の粒子形態となるため、樹脂への分散性が低下し、充填量に過度な制限が生じていた。

[0017] また、特許文献4では、フォルステライトを得るにあたり、焼成後に湿式粉砕する必要があった。このような粉砕を経ることで、結晶性の低下やアモルファス相の生成が起こり、誘電損失を低減させる効果が十分に得られなくなる場合があった。

[0018] 更に、特許文献5では、熱処理により粒子同士の強固な融着が生じるため、樹脂への十分な分散性が得られなかった。分散性を上げるには、湿式粉砕等により粒子径を小さくすることが考えられるが、特許文献4と同様、このような粉砕を経ることで、結晶性の低下やアモルファス相の生成が起こり、誘電損失を低減させる効果が十分に得られなくなる場合があった。

[0019] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、粒子径が小さく、樹脂への分散性に優れ、高い結晶性を有する珪酸塩化合物微粒子及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

[0020] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、原料となる珪酸塩化合物を所定範囲の粒子径に至るまで粉砕した後、この粉砕した微粒子を、比較的低温である特定の温度範囲で焼成することにより、粒子径が小さく、樹脂への分散性に優れ、高い結晶性を有する珪酸塩化合物微粒子を製造できることを見出した。

[0021] すなわち、本発明は、以下の第1観点～第4観点の何れか一つに記載の珪酸塩化合物微粒子及びその製造方法に関する。

[0022] 第1観点としては、窒素吸着法による比表面積から球形粒子に換算した一次粒子径 (d_s) と、分散粒子径 (d_{50}) と、の比 (d_{50}/d_s) が1.0以上3.0未満であり、 β -ユークリプタイト相の(102)面に帰属するX線回折ピークから算出される結晶子径が45nm以上100nm以下であることを特徴とする珪酸塩化合物微粒子である。

[0023] 第2観点としては、窒素吸着法による比表面積から球形粒子に換算した一次粒子径 (d_s) と、分散粒子径 (d_{50}) と、の(比 d_{50}/d_s) が1.0以上3.0未満であり、フォルステライト相の(112)面に帰属するX線回折ピークから算出される結晶子径が30nm以上100nm以下であることを特徴とする珪酸塩化合物微粒子である。

[0024] 第3観点としては、分散粒子径 (d_{50}) が0.1 μ m以上2.0 μ m以下の範囲内となるように珪酸塩化合物を粉砕する(A)工程と、前記粉砕した珪酸塩化合物の微粒子を750℃以上950℃未満の温度で焼成する(B)工程と、を有することを特徴とする珪酸塩化合物微粒子の製造方法である。

[0025] 第4観点としては、前記焼成した微粒子を、分散粒子径 (d_{50}) が0.1 μ m以上2.0 μ m以下の範囲内となるように分散させる(C)工程を更に有することを特徴とする第3観点到に記載の珪酸塩化合物微粒子の製造方法で

ある。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、粒子径が小さく、樹脂への分散性に優れ、高い結晶性を有する珪酸塩化合物微粒子を提供できる。このような本発明の珪酸塩化合物微粒子は、半導体封止材料やアンダーフィリング等のフィラーとして好適に使用できる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]実施例1及び2に係る珪酸塩化合物微粒子の電子顕微鏡画像

[図2]実施例3及び4に係る珪酸塩化合物微粒子の電子顕微鏡画像

[図3]比較例1及び4に係る珪酸塩化合物微粒子の電子顕微鏡画像

発明を実施するための形態

[0028] 本発明に係る珪酸塩化合物微粒子及びその製造方法について説明する。以下の説明は、本発明の一態様を示すものであり、本発明の趣旨の範囲内で任意に変更できる。

[0029] 本発明は、珪酸塩化合物微粒子及びその製造方法に関する。この珪酸塩化合物としては、例えば、半導体封止材料やアンダーフィリング等のフィラーとして利用される化合物であり、一例として、 β -ユークリプタイトやフォルステライトが挙げられる。そこで、珪酸塩化合物が β -ユークリプタイトである場合と、フォルステライトである場合と、に分けて、本発明を実施するための形態について詳述する。

[0030] (1) 珪酸塩化合物 (β -ユークリプタイト) 微粒子

本発明の珪酸塩化合物 (β -ユークリプタイト) 微粒子は、窒素吸着法による比表面積から球形粒子に換算した一次粒子径 d_s と、分散粒子径 d_{50} と、の比 (d_{50}/d_s) が 1.0 以上 3.0 未満であり、 β -ユークリプタイト相の (102) 面に帰属する X 線回折ピークから算出される結晶子径が 45 nm 以上 100 nm 以下である。

[0031] このような β -ユークリプタイト微粒子は、特定の (A) 工程及び (B) 工程を含むプロセスを経て製造できる。すなわち、(A) 工程で、原料とな

る珪酸塩化合物を、小さな粒子径（例えば、分散粒子径 d_{50} が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下）に至るまで粉砕する。その後の（B）工程で、先の（A）工程で粉砕した微粒子を、特定の温度範囲で焼成させる。

[0032] （B）工程での温度範囲は、微粒子の集合体を焼き固めて焼結体を得る「焼結」のような温度範囲に比べ、低い範囲である。従来一般に、原料を粉砕する工程の後には、粉砕した微粒子の焼結体を得る焼結工程を実施することが多い。しかし、（B）工程では、そのような焼結のための温度よりも低い温度範囲が設定されている。そして、その（B）工程での温度範囲と関連付け、上記の（A）工程において、如何なる粒子径に至るまで原料を粉砕するかが定まっている。

[0033] このように、（B）工程では、従来のような焼結よりも低い、特定の温度範囲で焼成するため、粒子同士が強固に融着することを回避できる。勿論、（B）工程の温度範囲は、焼成を実施できる温度から外れていないため、（B）工程においては、焼成として通常期待される効果、例えば粒子成長等の効果が当然得られることとなる。

[0034] 上記ゆえ、（A）工程での原料の粉砕により、その珪酸塩化合物の結晶性が失われるとしても、その後の（B）工程の焼成で、失われた結晶性を回復させ、ひいては向上させることができる。その上で、（B）工程の温度範囲によれば、粒子同士が強固に融着することを回避できる。従って、焼成後に微粒子を再分散させる際、強いエネルギーを与えることなく、容易に微粒子を壊砕できる。

[0035] 裏を返せば、比較的弱いエネルギーで微粒子を壊砕できるので、壊砕に伴い結晶性が失われることもない。故に、（A）工程で小さな粒子径に至るまで粉砕した微粒子が（B）工程の焼成により、結晶性を回復するとともに僅かな成長を経て、依然として小さな粒子径のままで、高い結晶性を保持しつつ、再分散時においては優れた分散性を発揮する。

[0036] このような本発明の珪酸塩化合物微粒子は、窒素吸着法による比表面積から球形粒子に換算した一次粒子径 d_s と、分散粒子径 d_{50} と、の比（ d_{50}/d_s ）

s) が 1.0 以上 3.0 未満である。

[0037] 球形粒子に換算した一次粒子径 d_s は、式 (1) に示す通り、窒素吸着法により測定した比表面積 (単位質量あたりの表面積) と、珪酸塩化合物の密度と、の積の逆数により算出できる。窒素吸着法による比表面積は公知の方法に従って測定でき、珪酸塩化合物の密度は、ピクノメーター法やアルキメデス法等に基づいて導出できる。

$$d_s = n \cdot 1 / (\text{比表面積 (m}^2/\text{g)}) \cdot \text{密度 (g/m}^3) \cdots (1)$$

(式中、 d_s は球形粒子に換算した一次粒子径であり、 n は定数である)

[0038] この球形粒子に換算した一次粒子径 d_s は、分散媒中の微粒子の凝集状態によらない、一次粒子の径を表している。つまり、球形粒子に換算した一次粒子径 d_s によれば、分散媒中で微粒子が少なからず凝集して二次粒子となる場合でも、凝集していない一次粒子の径に相当する値と同様の値が得られることになる。従って、理想的には、比 (d_{50}/d_s) の分母の値は、分散媒中の微粒子の凝集や融着の度合いに依存しない。

[0039] 分散粒子径 d_{50} は、乾燥させた微粒子を分散媒に分散させたときの平均粒子径である。この粒子径は、レーザー回折法、動的光散乱法及び遠心沈降法等、種々の方法により測定できるが、本発明では、実施例でも採用した通り、レーザー回折法により測定した値を分散粒子径 d_{50} としている。分散媒としては、代表的には水が挙げられるが、特に限定されない。

[0040] 分散媒中で微粒子が少なからず凝集して二次粒子となる場合、分散粒子径 d_{50} は、大まかには、その二次粒子径に相当する。分散媒中で粒子同士が強固に凝集又は融着している度合いが高いほど、比 (d_{50}/d_s) の分子である分散粒子径 d_{50} が大きくなり、その結果、比 (d_{50}/d_s) は大きくなる。逆に、分散媒中で微粒子が好適に分散する度合いが高いほど、分散粒子径 d_{50} は、球形粒子に換算した一次粒子径 d_s に近い値となる。つまり、分散媒中で微粒子が好適に分散する度合いが高いほど、比 (d_{50}/d_s) が 1.0 に近づいていく。

[0041] このように、比 (d_{50}/d_s) は、粒子の分散性の指標であり、その原理が

ら1.0以上である。本発明の珪酸塩化合物微粒子のように、比(d_{50}/d_s)が1.0に近い範囲では、分散媒中で微粒子が良好に分散していることを意味する。

[0042] 一方、比(d_{50}/d_s)が3.0以上のような、分散媒中で微粒子が良好に分散している度合いが低い場合、樹脂への十分な分散性が得られないこととなる。樹脂への十分な分散性が得られないと、これらの微粒子を樹脂に高密度に充填できないため、フィラーとして利用しても所望の効果が得られない。

[0043] 次に、本発明の珪酸塩化合物微粒子は、 β -ユークリプタイト相の(102)面に帰属するX線回折ピークから算出される結晶子径が45nm以上100nm以下である。この種のX線回折ピークは、公知の手法により測定できる。

[0044] β -ユークリプタイト相の最強線は、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍の(102)面に帰属するX線回折ピークである。そこで、本発明では、このX線回折ピークからシェラーの式で算出される結晶子径が上記の範囲内としている。

[0045] 結晶子径が上記の範囲より小さいと、結晶性材料が有する本来の特性が得られない。すなわち、 β -ユークリプタイトでは、CTEを低減させる効果が得られない。一方、結晶子径が上記の範囲を超えると、焼成時の粒子成長の進行が著しくなるため、径が小さくなるように破壊した微粒子の該径を小さいままで維持するのが困難となる。

[0046] なお、回折面に垂直方向の結晶子径は、強度半分のピーク幅に相当する 2θ (半値幅 β 、単位はrad)で表すと、式(2)の関係にある。式中、 L は結晶子径、 λ はX線の波長(0.154nm)、 K は形状因子定数である。 K は、通常は0.9が用いられる。

$$L = K \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad \cdots \quad (2)$$

[0047] (2) 珪酸塩化合物(フォルステライト)微粒子

本発明の珪酸塩化合物(フォルステライト)微粒子は、窒素吸着法による比表面積から球形粒子に換算した一次粒子径 d_s と、分散粒子径 d_{50} と、の比

(d_{50}/d_s) が 1.0 以上 3.0 未満であり、フォルステライト相の (1 1 2) 面に帰属する X 線回折ピークから算出される結晶子径が 30 nm 以上 100 nm 以下である。

[0048] このようなフォルステライト微粒子も、 β -ユークリプタイト微粒子の場合と同様に、(A) 工程及び (B) 工程を含むプロセスを経て製造できる。

(A) 工程での原料の粉砕により、その珪酸塩化合物の結晶性が失われるとしても、その後の (B) 工程の焼成で、失われた結晶性を回復させ、ひいては向上させることができる。その上で、(B) 工程の温度範囲によれば、粒子同士が強固に融着することを回避できる。従って、焼成後に微粒子を再分散させる際、比較的弱いエネルギーで微粒子を壊碎できるので、壊碎に伴い結晶性が失われることもない。

[0049] この通り、(A) 工程で小さな粒子径に至るまで粉砕した微粒子が、(B) 工程の焼成により、結晶性を回復するとともに僅かな成長を経て、依然として小さな粒子径のままで、高い結晶性を保持しつつ、再分散時には優れた分散性を発揮する。

[0050] このような本発明の珪酸塩化合物微粒子は、窒素吸着法による比表面積から球形粒子に換算した一次粒子径 d_s と、分散粒子径 d_{50} と、の比 (d_{50}/d_s) が 1.0 以上 3.0 未満である。球形粒子に換算した一次粒子径 d_s や分散粒子径 d_{50} は、 β -ユークリプタイト微粒子の場合と同様の手法に基づいて導出できる。

[0051] 比 (d_{50}/d_s) が 1.0 に近い範囲では、分散媒中で微粒子が良好に分散していることを意味する。一方、比 (d_{50}/d_s) が 3.0 以上のような、分散媒中で微粒子が良好に分散している度合いが低い場合、樹脂への十分な分散性が得られない。この場合、これらの微粒子を樹脂に高密度に充填できないため、フィラーとして利用しても所望の効果が得られない。

[0052] 次に、本発明の珪酸塩化合物微粒子は、フォルステライト相の (1 1 2) 面に帰属する X 線回折ピークから算出される結晶子径が 30 nm 以上 100 nm 以下である。この種の X 線回折ピークは、公知の手法により測定できる

。

[0053] フォルステライト微粒子にあっては、上記の通り算出される結晶子径が30 nm以上50 nm以下であることが好ましい。結晶子径がこの範囲であることで、粒子径が小さく、樹脂への分散性に優れ、高い結晶性を有する珪酸塩化合物微粒子となりやすい。

[0054] フォルステライト相の最強線は、 $2\theta = 36.5^\circ$ 近傍の(112)面に帰属するX線回折ピークである。そこで、本発明では、このX線回折ピークからシェラーの式で算出される結晶子径が上記の範囲内としている。

[0055] 結晶子径が上記の範囲より小さいと、結晶性材料が有する本来の特性が得られない。すなわち、フォルステライトでは、誘電損失を低減させる効果が得られない。一方、結晶子径が上記の範囲を超えると、焼成時の粒子成長の進行が著しくなるため、径が小さくなるように破壊した微粒子の該径を小さいままで維持するのが困難となる。

[0056] なお、フォルステライトでも、 β -ユークリプタイトの場合と同様、上記の式(2)により結晶子径を算出できる。

[0057] (3) 珪酸塩化合物微粒子の製造方法

本発明の珪酸塩化合物微粒子の製造方法は、分散粒子径 d_{50} が0.1 μm 以上2.0 μm 以下の範囲内となるように珪酸塩化合物(原料)を粉砕する(A)工程と、この粉砕した珪酸塩化合物の微粒子を750°C以上950°C未満の温度で焼成する(B)工程と、を有する。以下、各工程について説明する。

[0058] (A)工程において、原料となる珪酸塩化合物は公知の方法で製造でき、また市販品も使用できる。例えば、 β -ユークリプタイトでは、WO2016/117248に記載の方法で製造したもの、又は丸スヂ薬社製のFE-200を使用できる。また、フォルステライトでは、WO2016/117248に記載の方法で製造したもの、又は丸スヂ薬社製を使用できる。何れの珪酸塩化合物であっても、製造したものと市販品とを併用してもよい。

[0059] (A)工程において、如何なる粒子径に至るまで原料を粉砕するかは、次

の（Ｂ）工程を経て最終的に得られる珪酸塩化合物微粒子の分散粒子径 d_{50} に関連する。そのため、（Ａ）工程で粉砕した原料の分散粒子径 d_{50} が $2.0 \mu\text{m}$ を超えると、その分、最終的に得られる珪酸塩化合物の粒子径も大きくなってしまう。一方、（Ａ）工程で分散粒子径 d_{50} が $0.1 \mu\text{m}$ 未満になるまで粉砕すると、次の（Ｂ）工程で粒子同士が強固に融着しやすくなる。

[0060] （Ａ）工程における原料の粉砕方法は、ビーズミル等の湿式粉砕やジェットミル等の乾式粉砕などが挙げられる。ビーズミル等の湿式粉砕では、分散媒は、水、イソプロパノール及びメチルエチルケトン等、汎用的なものを使用できるが、特に限定されない。乾燥のしやすさを鑑みれば、沸点の低い有機溶媒を用いることが望ましい。小さい粒子径に至るまで原料を粉砕するには、湿式粉砕の方が有利である場合があるが、勿論、乾式粉砕も好適に採用できる。

[0061] 粉砕方法が湿式粉砕の場合は、Ｘ線回折分析を行う前にスラリーを乾燥させ、粉末化させる必要がある。乾燥方法は、真空乾燥機等による減圧乾燥、ホットプレート等による加熱乾燥、凍結乾燥などが挙げられるが、特に限定されない。

[0062] 次に、（Ｂ）工程では、先の（Ａ）工程で粉砕した微粒子を 750°C 以上 950°C 未満の温度で焼成する。（Ａ）工程での原料の粉砕により、その珪酸塩化合物の結晶性が失われるとしても、この（Ｂ）工程により、失われた結晶性を回復させ、ひいては向上させることができ、また結晶子径やＸ線回折強度も増大させることができる。

[0063] （Ｂ）工程での焼成温度が上記の範囲より低いと、焼成の効果が得られない。例えば、結晶性が向上せず、また粒子も成長しない。一方、（Ｂ）工程での焼成温度が上記の範囲より大きいと、粒子同士の融着や粒子成長が著しく進行し、珪酸塩化合物が粗大な粒子となる。この場合、比 (d_{50}/d_s) が 3.0 未満の珪酸塩化合物微粒子が得られない。それだけでなく、このように強固に融着した粗大な粒子を粉砕するには強いエネルギーが必要となり、結果として、粉砕に伴う結晶子径の低下が避けられない。

- [0064] 更に、この（Ｂ）工程で、不定形で角張った粒子形態が、丸みを帯びた粒子形態に変化する。丸みを帯びた粒子形態を得やすくするには、（Ｂ）工程において、８００℃以上９５０℃未満で焼成することが好ましい。
- [0065] ただ、（Ｂ）工程における焼成方法は、珪酸塩化合物微粒子を７５０℃以上９５０℃未満の温度で加熱できれば特に限定されない。（Ｂ）工程の焼成時間は、例えば、３０分～２０時間であるが、これ以外の時間もあり得る。珪酸塩化合物の種類に応じて、製造条件を異ならせてもよい。例えば、珪酸塩化合物がβ-ユークリプタイトの場合には、焼成温度を８００℃以上９５０℃未満とすることができる。勿論、珪酸塩化合物がフォルステライトの場合にも、焼成温度を８００℃以上９５０℃未満とすることができる。
- [0066] このような（Ａ）工程及び（Ｂ）工程を含むプロセスを経ることで、本発明の珪酸塩化合物微粒子を製造できる。このような本発明の珪酸塩化合物微粒子は、丸みを帯びた形態に揃っている上、分散粒子径 d_{50} が小さい範囲内（例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内）に収まっている。そのため、分散粒子径 d_{50} が上記の範囲より大きく、また不定形で角張った形態の微粒子（従来技術で示したような微粒子）と比べ、樹脂への優れた分散性を確保でき、高密度に充填することが可能となる。
- [0067] しかも、本発明の珪酸塩化合物微粒子によれば、従来技術で示したような微粒子と比べ、高い結晶性を有している。そのため、例えば、珪酸塩化合物がβ-ユークリプタイトであれば、コンポジットレジンとしてＣＴＥを低減させる十分な効果が期待できるし、珪酸塩化合物がフォルステライトであれば、コンポジットレジンとして誘電損失を低減させる十分な効果が期待できる。故に、何れの珪酸塩化合物であっても、半導体封止材料やアンダーフィリング等のフィラーとして好適に使用できる。
- [0068] ここで、本発明は、上記の（Ｂ）工程で焼成した珪酸塩化合物の微粒子を、分散粒子径 d_{50} が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内となるように分散させる（Ｃ）工程を有することが好ましい。
- [0069] 本発明では、先の（Ｂ）工程での焼成温度を比較的低い温度範囲に抑えて

いたため、粒子同士の強固な凝集や融着が回避されている。これにより、比較的弱いエネルギーで微粒子を壊碎できるので、(C)工程では、結晶子径の減少やX線回折強度の低下が起こりにくく、高い結晶性を維持できる。

[0070] 比較的弱いエネルギーであっても、先の(A)工程での粉砕を経た微粒子(一次粒子)に近い分散粒子径 d_{50} となるまで、高い結晶性を維持しつつ微粒子を壊碎でき、故に、焼成後の微粒子を分散媒中に分散させることができる。(C)工程を経ることで、比(d_{50}/d_s)を3.0未満にしやすい。

[0071] (C)工程における分散方法は、ビーズミル等の湿式粉砕やジェットミル等の乾式粉砕などが挙げられるが、特に限定されない。ビーズミル等の湿式粉砕では、分散媒は、水、イソプロパノール及びメチルエチルケトン等、汎用的な分散媒を使用することができるが、これも特に限定されない。

[0072] なお、先の(B)工程を経た微粒子(焼成粉)を、エポキシ樹脂等のコンポジットレジンに分散させる場合、直接分散させてもよく、他の分散媒に分散させた後にこれを混合するようにしてもよい。樹脂への分散にあっては、三本ロールミル等を好ましく使用することができるが、特に限定されない。

実施例

[0073] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明は、これらの例に限定されるものではない。実施例及び比較例中、各種の評価は、それぞれ以下の通り行った。

[0074] <X線回折分析>

リガク社製X線回折装置MiniFlex600を用いて、X線源;Cu、電圧;40kV、電流;15mAとし、ステップ幅;0.01°、スキャン速度;5°/分、発散角スリット(DS);0.625°、散乱スリット(SS);8.0mm、受光スリット(RS);OPEN、入射ソーラスリット;2.5°、受光ソーラスリット;2.5°の条件で測定して、X線回折データを得た。

[0075] <X線回折強度>

各試料のX線回折データを、解析ソフトPDXL-2を用いて、自動設定によるバックグラウンド処理を実施し、X線回折強度を測定した。 β -ユークリプタイトでは、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍に出現する最強線(102)面の回折ピークの強度(単位はcount s)、フォルステライトでは $2\theta = 36.5^\circ$ 近傍に出現する最強線(112)面の回折ピークの強度(単位はcount s)を採用した。

[0076] <結晶子径の算出>

各試料のX線回折データを、解析ソフトPDXL-2を用いて、自動設定によるバックグラウンド処理を実施し、シェラーの式に基づいて結晶子径を算出した。 β -ユークリプタイトでは、(102)面に垂直方向の結晶子径、フォルステライトでは、(112)面に垂直方向の結晶子径を採用した。

[0077] <レーザー回折法による分散粒子径の測定>

マルバーン社製のレーザー回折式粒度分布測定装置マスターサイザー2000を用いて、分散粒子径 d_{50} (レーザー回折法による分散粒子径 d_{50})を測定した。測定にあたり、分散媒として純水を用い、超音波を1分間照射した。 β -ユークリプタイトでは、屈折率を1.55、吸収係数(虚数部)を0.1として算出される平均粒子径を採用した。フォルステライトでは屈折率を1.65、吸収係数(虚数部)を0.1として算出される平均粒子径を採用した。

[0078] <一次粒子径の算出>

カンタクローム社製のMONOSORBを用いて、窒素吸着法により珪酸塩化合物粉末の比表面積を測定した。そして、 β -ユークリプタイトの密度を2.35、フォルステライトの密度を3.0として、球形粒子に換算したときの一次粒子径 d_s を算出した。

[0079] [製造例1]

WO2016/117248に記載の方法に基づき、以下の手順で β -ユークリプタイト粉末を合成した。

[0080] <シュウ酸アルミニウム水溶液の製造>

純水 1469.6 g にシュウ酸二水和物（関東化学社製、特級、99.5 質量%）378.8 g（3 モル）を溶解し、シュウ酸水溶液を得た。得られたシュウ酸水溶液を攪拌しながら、乾燥水酸化アルミニウムゲル（協和化学社製、商品名；キョーワード 200S、 Al_2O_3 53.3 質量%）191.3 g（1 モル）を添加し、85℃で2時間加熱した。

[0081] 加熱中に水分の一部が揮発したので純水 45 g を添加し、2039.2 g に調整した。これをガラス濾紙（アドバンテック社製、GA-100）及び定量濾紙（アドバンテック社製、No. 5C）に通液し、淡黄色透明のシュウ酸アルミニウム水溶液を得た。得られたシュウ酸アルミニウム水溶液の固形分濃度（ Al_2O_3 換算）は 5.00 質量%であった。

[0082] <シュウ酸リチウム水溶液の製造>

純水 819.1 g に水酸化リチウム一水和物（関東化学社製、特級、98.0 質量%）42.0 g（1 モル）を溶解し、シュウ酸二水和物（関東化学社製、特級、99.5 質量%）63.0 g（0.5 モル）を添加し、室温下で10分攪拌することにより、シュウ酸リチウム水溶液を得た。得られたシュウ酸リチウム水溶液の固形分濃度（ Li_2O 換算）は 1.62 質量%であった。

[0083] < β -ユークリプタイト粉末の製造>

コロイダルシリカ（スノーテックス（登録商標）OX S、日産化学工業社製、シリカ濃度 10.5 質量%、透過型電子顕微鏡観察による一次粒子径 5 nm）572.2 g（ SiO_2 1 モル）に、シュウ酸アルミニウム水溶液 1019.6 g（ Al_2O_3 0.5 モル）及びシュウ酸リチウム水溶液 924.1 g（ Li_2O 0.5 モル）添加し、室温下で10分間攪拌して、混合液を得た。得られた混合液の比重は 1.068、pH は 2.0、電気伝導度は 22.3 mS/cm であった。

[0084] 得られた混合液を、スプレードライヤー（パルビスミニスプレー GB 210-A 型、ヤマト科学社製）を用いて、入口温度 185℃、アトマイジングエア圧力 0.14 MPa、アスピレーター流量 0.50 m³/分、混合液の

送液速度 4 g / 分の条件で乾燥し、乾燥粉を得た。このときの出口温度は $80 \pm 3^{\circ}\text{C}$ であった。

[0085] 得られた乾燥粉 300 g をアルミナ坩堝に入れ、卓上電気炉を使用して大気中で 850°C の温度で 5 時間焼成することにより、白色粉末 103 g を得た。得られた白色粉末を X 線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^{\circ}$ 近傍に出現する最強線 (102) 面の回折ピーク強度は 28054、結晶子径は 52 nm であった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は $2.72 \mu\text{m}$ 、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は $11.2 \mu\text{m}$ であった。

[0086] [製造例 2]

WO 2015 / 146961 に記載の方法に基づき、以下の手順でフォルステライト粉末を合成した。

[0087] <クエン酸マグネシウム水溶液の製造>

純水 2058.8 g にクエン酸一水和物 (関東化学社製、特級、99.5 質量%) 253.5 g を溶解し、10.0 質量% クエン酸水溶液を得た。得られたクエン酸水溶液を攪拌しながら水酸化マグネシウム (関東化学社製、1 級、95.0%) 105.7 g を添加し、室温下で 1 時間攪拌することにより、クエン酸マグネシウム水溶液を得た。得られたクエン酸マグネシウム水溶液の固形分濃度 (MgO 換算) は 2.9 質量% であった。

[0088] <フォルステライト粉末の製造>

コロイダルシリカ (スノーテックス (登録商標) OXS、日産化学工業社製、シリカ濃度 10.6 質量%、電子顕微鏡観察による一次粒子径 5 nm) 283.4 g に純水 1196.1 g を混合後、製造例 1 で得られたクエン酸マグネシウム水溶液 1334.8 g を添加し、室温下で 30 分間攪拌して、混合液を得た。得られた混合液の比重は 1.04、粘度は $1.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、pH は 5.2 であった。

[0089] 得られた混合液 2500 g をスプレードライヤー (パルビスミニスプレー GA-22 型、ヤマト科学社製) を使用して、入口温度 180°C 、アトマイ

ジングエアー圧力 1.35 kgf/cm^2 、アスピレーター流量 $0.30 \text{ m}^3/\text{分}$ 、混合液の送液速度 5 g/分 の条件で乾燥した。このときの出口温度は $80 \pm 2^\circ\text{C}$ であり、 99.6 g の白色の乾燥粉を得た。

[0090] 得られた乾燥粉 43.1 g をアルミナ坩堝に入れ、卓上電気炉を使用して大気中で 500°C の温度で2時間焼成し、次いで大気中で 800°C の温度で2時間焼成することにより、白色粉末 12.4 g を得た。得られた白色粉末をX線回折分析により同定したところ、生成相はフォルステライトのほぼ単一相であり、 $2\theta = 36.5^\circ$ 近傍の最強線(112)面の回折ピーク強度は2808、結晶子径は 35 nm であった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は $0.11 \mu\text{m}$ 、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は $7.43 \mu\text{m}$ であった。

[0091] [実施例1]

製造例1で製造した β -ユークリプタイト粉末 40 g 、イソプロパノール 160 g 、 $\phi 0.5 \text{ mm}$ ジルコニアビーズ 900 g を粉砕容器に入れ、アイメックス社製のビーズミル装置イージーナノRMB型を用いて 1000 rpm の条件で湿式粉砕した。5時間粉砕した後にジルコニアビーズを除去し、スラリーを回収した。

[0092] 次いで、このスラリーをナスフラスコに入れて、ロータリーエバポレーターを用いて 10 Torr で揮発分がなくなるまで乾燥して乾燥粉を得た。この乾燥粉をX線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍に出現する最強線(102)面の回折ピーク強度は15361、結晶子径は 40 nm であった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は $0.20 \mu\text{m}$ であり、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は $0.39 \mu\text{m}$ であった。

[0093] この乾燥粉をアルミナ匣鉢に入れて、卓上電気炉により毎分 3°C で 850°C まで昇温し、5時間焼成して焼成粉を得た。得られた焼成粉をX線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍に出現する最強線(102)面の回折ピーク強度は35714、結晶子

径は61nmであった。

[0094] 次に、上記の焼成粉8g、イソプロパノール32g、 ϕ 1mmジルコニアビーズ85gを100ccプラスチック製容器に入れ、ヤマト科学社製ユニバーサルボールミルUB32に載せて200rpmで24h粉砕することにより、 β -ユークリプタイト微粒子を含むスラリーを得た。

[0095] 前述と同様の方法によりスラリーを乾燥して β -ユークリプタイト微粒子の粉末を得た。X線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍に出現する最強線(102)面の回折ピーク強度は32843、結晶子径は59nmだった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は0.33 μ mであり、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は0.35 μ mであった。また、電子顕微鏡で粒子形態を観察したところ、丸みを帯びた微粒子が確認された。

[0096] [実施例2]

製造例1で製造した β -ユークリプタイト粉末100gをイソプロパノール400gに添加したスラリーを、広島メタル&マシナリー社製のビーズミル装置ウルトラアペックスミルUAM015を用いて ϕ 0.5mmジルコニアビーズ(充填率80%)、周速5m/secの条件で5時間30分粉砕し、スラリーを回収した。

[0097] 次いで、このスラリーをナスフラスコに入れて、ロータリーエバポレーターを用いて10Torrで揮発分がなくなるまで乾燥して乾燥粉を得た。この乾燥粉をX線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍に出現する最強線(102)面の回折ピーク強度は8931、結晶子径は31nmであった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は0.16 μ mであり、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は0.30 μ mであった。

[0098] この乾燥粉をアルミナ匣鉢に入れて、卓上電気炉により毎分3℃で850℃まで昇温し、3時間焼成して焼成粉を得た。得られた焼成粉をX線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^\circ$

近傍に出現する最強線（１０２）面の回折ピーク強度は３３３９４、結晶子径は５８ｎｍであった。

[0099] 次に、上記の焼成粉８ｇ、イソプロパノール３２ｇ、 ϕ １ｍｍジルコニアビーズ８５ｇを１００ｃｃプラスチック製容器に入れ、ヤマト科学社製ユニバーサルボールミルＵＢ３２に載せて２００ｒｐｍで２４ｈ粉碎することにより、 β -ユークリプタイト微粒子を含むスラリーを得た。

[0100] 前述と同様の方法によりスラリーを乾燥して β -ユークリプタイト微粒子の粉末を得た。Ｘ線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍に出現する最強線（１０２）面の回折ピーク強度は３０７１８、結晶子径は６０ｎｍであった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は０．２８ μ ｍであり、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は０．２８ μ ｍであった。また、電子顕微鏡で粒子形態を観察したところ、丸みを帯びた微粒子が確認された。

[0101] [実施例３]

市販の β -ユークリプタイト粉末ＦＥ－２００（丸ス軸薬社製）４０ｇ、イソプロパノール１６０ｇ、 ϕ ０．５ｍｍジルコニアビーズ９００ｇを粉碎容器に入れ、アイメックス社製のビーズミル装置イージーナノＲＭＢ型を用いて１０００ｒｐｍの条件で湿式粉碎した。５時間粉碎した後にジルコニアビーズを除去し、スラリーを回収した。

[0102] 次いで、このスラリーをナスフラスコに入れて、ロータリーエバポレーターを用いて１０Ｔｏｒｒで揮発分がなくなるまで乾燥して乾燥粉を得た。この乾燥粉をＸ線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍に出現する最強線（１０２）面の回折ピーク強度は１４２９５、結晶子径は４０ｎｍであった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は０．１９ μ ｍであり、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は０．３９ μ ｍであった。

[0103] この乾燥粉をアルミナ匣鉢に入れて、卓上電気炉により毎分３℃で８５０℃まで昇温し、５時間焼成して焼成粉を得た。得られた焼成粉をＸ線回折分

析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍に出現する最強線（102）面の回折ピーク強度は32006、結晶子径は58 nmであった。

[0104] 次に、上記の焼成粉8 g、イソプロパノール32 g、 ϕ 1 mmジルコニアビーズ85 gを100 ccプラスチック製容器に入れ、ヤマト科学社製ユニバーサルボールミルUB32に載せて200 rpmで24 h粉砕することにより、 β -ユークリプタイト微粒子を含むスラリーを得た。

[0105] 前述と同様の方法によりスラリーを乾燥して β -ユークリプタイト微粒子の粉末を得た。X線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍に出現する最強線（102）面の回折ピーク強度は25166、結晶子径は52 nmであった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は0.34 μ mであり、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は0.42 μ mであった。また、電子顕微鏡で粒子形態を観察したところ、丸みを帯びた微粒子が確認された。

[0106] [実施例4]

製造例2で製造したフォルステライト粉末40 g、メタノール160 g、 ϕ 0.5 mmジルコニアビーズ900 gを粉砕容器に入れ、アイメックス社製のビーズミル装置イージーナノRMB型を用いて1000 rpmの条件で湿式粉砕した。5時間粉砕した後にジルコニアビーズを除去し、スラリーを回収した。

[0107] 次いで、このスラリーをナスフラスコに入れて、ロータリーエバポレーターを用いて10 Torrで揮発分がなくなるまで乾燥して乾燥粉を得た。この乾燥粉をX線回折分析により同定したところ、フォルステライト単相であり、 $2\theta = 36.5^\circ$ 近傍の最強線（112）面の回折ピーク強度は1379、結晶子径は23 nmであった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は0.03 μ mであり、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は0.22 μ mであった。

[0108] この乾燥粉をアルミナ匣鉢に入れて、卓上電気炉により毎分3℃で900

℃まで昇温し、5時間焼成して焼成粉を得た。得られた焼成粉をX線回折分析により同定したところ、フォルステライト単相であり、 $2\theta = 36.5^\circ$ 近傍の最強線（112）面の回折ピーク強度は2450、結晶子径は31 nmであった。

[0109] 次に、上記の焼成粉8 g、イソプロパノール32 g、 $\phi 1$ mmジルコニアビーズ85 gを100 ccプラスチック製容器に入れ、ヤマト科学社製ユニバーサルボールミルUB32に載せて200 rpmで24 h粉砕することにより、フォルステライト微粒子を含むスラリーを得た。

[0110] 前述と同様の方法によりスラリーを乾燥してフォルステライト微粒子の粉末を得た。X線回折分析により同定したところ、フォルステライト単相であり、 $2\theta = 36.5^\circ$ 近傍に出現する最強線（112）面の回折ピーク強度は2369、結晶子径は33 nmであった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は $0.07 \mu\text{m}$ であり、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は $0.19 \mu\text{m}$ であった。また、電子顕微鏡で粒子形態を観察したところ、丸みを帯びた微粒子が確認された。

[0111] [比較例1]

β -ユークリプタイト粉末の合成は製造例1と同様に行った。この β -ユークリプタイト粉末40 g、イソプロパノール160 g、 $\phi 0.5$ mmジルコニアビーズ900 gを粉砕容器に入れ、アイメックス社製のビーズミル装置イージーナノRMB型を用いて1000 rpmの条件で湿式粉砕した。5時間粉砕した後にジルコニアビーズを除去し、 β -ユークリプタイト微粒子を含むスラリーを得た。

[0112] 次いで、このスラリーをナスフラスコに入れて、ロータリーエバポレーターを用いて10 Torrで揮発分がなくなるまで乾燥して乾燥粉を調製した。X線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍に出現する最強線（102）面の回折ピーク強度は15361、結晶子径は40 nmであった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は $0.20 \mu\text{m}$ であり、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は $0.39 \mu\text{m}$ であ

った。また、電子顕微鏡で粒子形態を観察したところ、不定形で角張った微粒子が確認された。

[0113] [比較例2]

製造例1で製造した β -ユークリプタイト粉末100gをイソプロパノール400gに添加したスラリーを、広島メタル&マシナリー社製のビーズミル装置ウルトラアペックスミルUAM015を用いて $\phi 0.5$ mmジルコニアビーズ（充填率80%）、周速5m/secの条件で5時間30分粉碎し、スラリーを回収した。

[0114] 次いで、このスラリーをナスフラスコに入れて、ロータリーエバポレーターを用いて10 Torrで揮発分がなくなるまで乾燥して乾燥粉を得た。この乾燥粉をX線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍に出現する最強線（102）面の回折ピーク強度は8931、結晶子径は31nmであった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は0.16 μ mであり、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は0.30 μ mであった。また、電子顕微鏡で粒子形態を観察したところ、不定形で角張った微粒子が確認された。

[0115] [比較例3]

製造例1で製造した β -ユークリプタイト粉末60g、イソプロパノール240g、 $\phi 0.5$ mmジルコニアビーズ1200gを粉碎容器に入れ、アイメックス社製のビーズミル装置イージーナノRMB型を用いて1000rpmの条件で湿式粉碎した。5時間粉碎した後にジルコニアビーズを除去し、 β -ユークリプタイト微粒子を含むスラリーを得た。

[0116] 次いで、このスラリーをナスフラスコに入れて、ロータリーエバポレーターを用いて10 Torrで揮発分がなくなるまで乾燥して乾燥粉を得た。この乾燥粉をX線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍に出現する最強線（102）面の回折ピーク強度は11149、結晶子径は35nmであった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は0.17 μ mであり、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は0.32

μm であった。

[0117] この乾燥粉をアルミナ匣鉢に入れて、卓上電気炉により毎分 3°C で 700°C まで昇温し、5時間焼成して焼成粉を得た。得られた焼成粉をX線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^{\circ}$ 近傍に出現する最強線(102)面の回折ピーク強度は18786、結晶子径は 37nm であり、結晶性の向上が不十分であった。また、電子顕微鏡で粒子形態を観察したところ、不定形で角張った微粒子が確認された。

[0118] [比較例4]

焼成工程の温度を 950°C に変更した以外は比較例3と同様の方法で焼成粉を得た。得られた焼成粉をX線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^{\circ}$ 近傍に出現する最強線(102)面の回折ピーク強度は42042、結晶子径は 69nm であった。

[0119] 次に、上記の焼成粉 8g 、イソプロパノール 32g 、 $\phi 1\text{mm}$ ジルコニアビーズ 85g を 100cc プラスチック製容器に入れ、ヤマト科学社製ユニバーサルボールミルUB32に載せて 200rpm で 24h 粉砕することにより、 β -ユークリプタイトを含むスラリーを得た。

[0120] 次に、このスラリーをナスフラスコに入れて、ロータリーエバポレーターを用いて 10Torr で揮発分がなくなるまで乾燥して乾燥粉を得た。この乾燥粉をX線回折分析により同定したところ、 β -ユークリプタイト単相であり、 $2\theta = 25^{\circ}$ 近傍に出現する最強線(102)面の回折ピーク強度は32008、結晶子径は 64nm であった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は $0.95\mu\text{m}$ であり、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} は $78\mu\text{m}$ であり、 $0.1\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ の範囲に分散しなかった。また、電子顕微鏡で粒子形態を観察したところ、不定形で角張った微粒子が確認された。

[0121] [比較例5]

製造例2で製造したフォルステライト粉末 40g 、イソプロパノール 160g 、 $\phi 0.5\text{mm}$ ジルコニアビーズ 900g を粉砕容器に入れ、アイメックス社製のビーズミル装置イージーナノRMB型を用いて 1000rpm の

条件で湿式粉碎した。5時間粉碎した後にジルコニアビーズを除去し、フォルステライト微粒子を含むスラリーを得た。

[0122] 次いで、このスラリーをナスフラスコに入れて、ロータリーエバポレーターを用いて10 Torrで揮発分がなくなるまで乾燥して乾燥粉を得た。この乾燥粉をX線回折分析により同定したところ、フォルステライト単相であり、 $2\theta = 36.5^\circ$ 近傍の最強線(112)面の回折ピーク強度は1379、結晶子径は23 nmであった。窒素吸着法による一次粒子径 d_s は0.03 μm であり、レーザー回折法による分散粒子径 d_{50} が0.22 μm であった。

[0123] この乾燥粉をアルミナ匣鉢に入れて、卓上電気炉により毎分3℃で700℃まで昇温し、5時間焼成して焼成粉を得た。得られた焼成粉をX線回折分析により同定したところ、フォルステライト単相であり、 $2\theta = 36.5^\circ$ 近傍の最強線(112)面の回折ピーク強度は912、結晶子径24 nmであり、結晶性の向上が不十分であった。また、電子顕微鏡で粒子形態を観察したところ、不定形で角張った微粒子が確認された。

[0124] 上記の結果を、表1にまとめる。表中の「BET粒子径」は、「窒素吸着法による比表面積から球形粒子に換算した一次粒子径 d_s 」の略記である。また、実施例1～4に係る珪酸塩化合物微粒子の電子顕微鏡画像を図1及び2に示し、比較例1及び4に係る珪酸塩化合物微粒子の電子顕微鏡画像を図3に示す。

[0125]

[表1]

	粉碎((A)工程)					焼成((B)工程)			焼成((B)工程)を経て得られた微粒子の評価				
	回折強度 [counts]	結晶子 径 [nm]	BET 粒子径 ds[μ m]	分散 粒子径 d50[μ m]	比 (d50/ds)	回折 強度 [counts]	結晶子 径 [nm]		回折 強度 [counts]	結晶子 径 [nm]	BET 粒子径 ds[μ m]	分散 粒子径 d50[μ m]	比 (d50/ds)
実施例1	15361	40	0.20	0.39	1.95	35714	61		32843	59	0.33	0.35	1.06
実施例2	8931	31	0.16	0.30	1.88	33394	58		30718	60	0.28	0.28	1.00
実施例3	14295	40	0.19	0.39	2.05	32006	58		25166	52	0.34	0.42	1.24
実施例4	1379	23	0.03	0.22	7.33	2450	31		2369	33	0.07	0.19	2.71
比較例1	15361	40	0.20	0.39	1.95								
比較例2	8931	31	0.16	0.30	1.88								
比較例3	11149	35	0.17	0.32	1.88	18786	37						
比較例4	11149	35	0.17	0.32	1.88	42042	69		32008	64	0.95	78	82.11
比較例5	1379	23	0.03	0.22	7.33	912	24						

[0126] ここで、実施例1～3の珪酸塩化合物（ β -ユークリプタイト）微粒子は、焼成（（B）工程）を経た後、それぞれ、結晶子径が約1.5倍（実施例1）、1.9倍（実施例2）及び1.5倍（実施例3）に成長することが確

認められた。一方、焼成温度を700℃とした比較例3では、ほぼ粒子成長がみられず、1.1倍以下の粒子成長であった。焼成温度が950℃とした比較例4では、約2倍まで粒子成長してしまうことが確認された。

[0127] また、実施例4の珪酸塩化合物（フォルステライト）微粒子は、焼成（（B）工程）を経た後、結晶子径が約1.3倍に成長することが確認された。一方、焼成温度を700℃とした比較例5では、ほぼ粒子成長がみられなかった。

[0128] そして、実施例1～4の珪酸塩化合物微粒子は、電子顕微鏡により、丸みを帯びた粒子形態が観察されたのに対し、比較例1及び4では、不定形で角張った微粒子が観察された。

[0129] 以上の通り、実施例1～3のβ-ユークリプタイト微粒子は、窒素吸着法による比表面積から球形粒子に換算した一次粒子径 d_s と、分散粒子径 d_{50} と、の比（ d_{50}/d_s ）が1.0以上3.0未満であり、β-ユークリプタイト相の（102）面に帰属するX線回折ピークから算出される結晶子径が45nm以上100nm以下であった。

[0130] また、実施例4のフォルステライト微粒子は、窒素吸着法による比表面積から球形粒子に換算した一次粒子径 d_s と、分散粒子径 d_{50} と、の（比 d_{50}/d_s ）が1.0以上3.0未満であり、フォルステライト相の（112）面に帰属するX線回折ピークから算出される結晶子径が30nm以上100nm以下であった。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明の珪酸塩化合物微粒子は、粒子径が小さく、樹脂への分散性にも優れるため、樹脂に対して、従来よりも高密度に充填させることができる。しかも、本発明の珪酸塩化合物微粒子は、結晶性が高いため、その材料が有する本来の特性を十分に発揮できる。そのため、例えば、β-ユークリプタイト微粒子であれば、半導体封止材料やアンダーフィル等の用途において、CTEを低減させるためのフィラーとして好適に使用できる。また、フォルステライト微粒子であれば、半導体封止材料等の用途において、誘電損失を低減

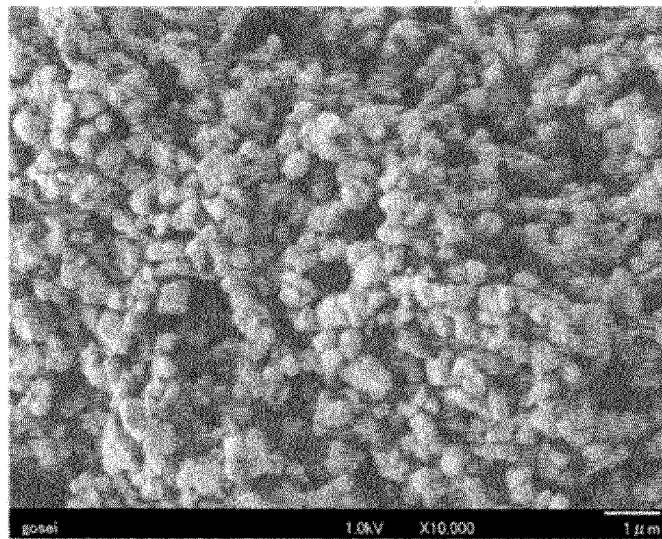
させるためのフィラーとして好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 窒素吸着法による比表面積から球形粒子に換算した一次粒子径 (d_s) と、分散粒子径 (d_{50}) と、の比 (d_{50}/d_s) が1.0以上3.0未満であり、
 β -ユークリプタイト相の(102)面に帰属するX線回折ピークから算出される結晶子径が45nm以上100nm以下であることを特徴とする珪酸塩化合物微粒子。
- [請求項2] 窒素吸着法による比表面積から球形粒子に換算した一次粒子径 (d_s) と、分散粒子径 (d_{50}) と、の(比 d_{50}/d_s) が1.0以上3.0未満であり、
フォルステライト相の(112)面に帰属するX線回折ピークから算出される結晶子径が30nm以上100nm以下であることを特徴とする珪酸塩化合物微粒子。
- [請求項3] 分散粒子径 (d_{50}) が0.1 μm 以上2.0 μm 以下の範囲内となるように珪酸塩化合物を粉砕する(A)工程と、
前記粉砕した珪酸塩化合物の微粒子を750℃以上950℃未満の温度で焼成する(B)工程と、
を有すること
を特徴とする珪酸塩化合物微粒子の製造方法。
- [請求項4] 前記焼成した微粒子を、分散粒子径 (d_{50}) が0.1 μm 以上2.0 μm 以下の範囲内となるように分散させる(C)工程を更に有すること
を特徴とする請求項3に記載の珪酸塩化合物微粒子の製造方法。

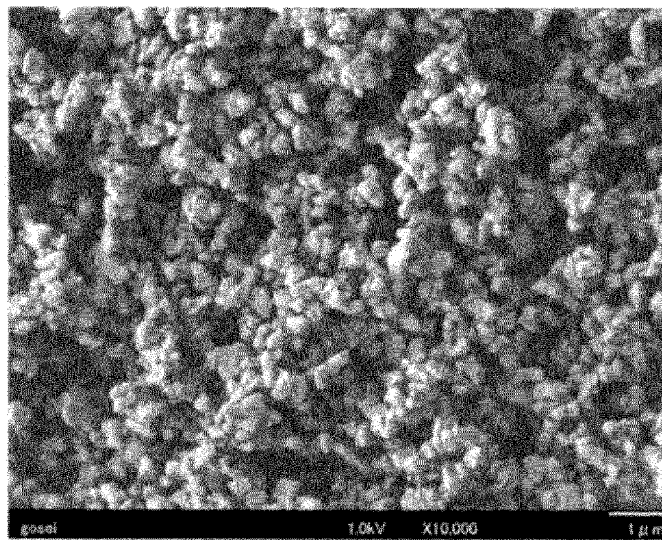
[図1]

(a)



実施例1

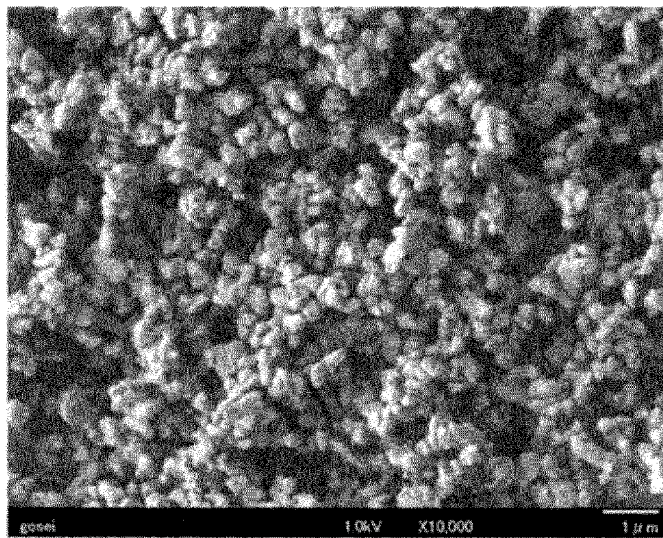
(b)



実施例2

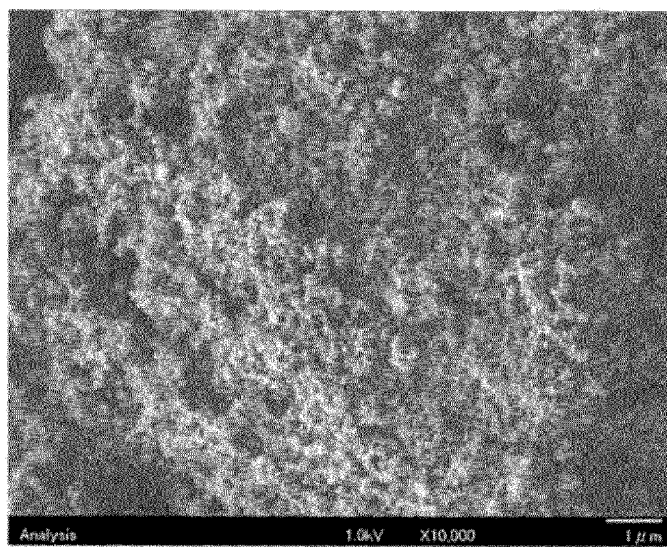
[図2]

(a)



実施例3

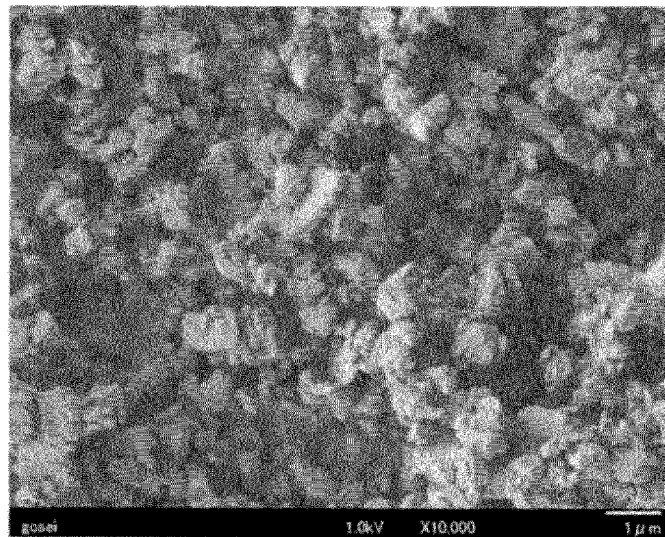
(b)



実施例4

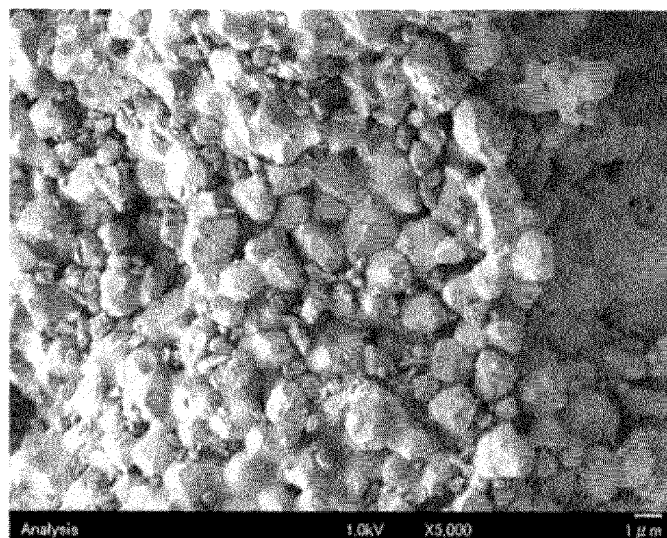
[図3]

(a)



比較例1

(b)



比較例4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01B33/26 (2006.01) i, C01B33/22 (2006.01) i, H05K1/03 (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. C01B33/26, C01B33/22, H05K1/03

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)

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 A	JP 3-197311 A (TOKUYAMA SODA CO., LTD.) 28 August 1991, example 1, comparative example 1, table 2 (Family: none)	3, 4 1, 2
X A	JP 11-79729 A (TAIHEIYO CEMENT CORP.) 23 March 1999, claim 1, paragraphs [0017], [0019], [0024], table 1 (Family: none)	3, 4 1, 2



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

09 October 2018 (09.10.2018)

Date of mailing of the international search report

23 October 2018 (23.10.2018)

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/JP2018/027107

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SABERI, Ali, et al., "Synthesis and characterization of nanocrystalline forsterite through citrate-nitrate route", Ceramics International, 2009, vol. 35, pp. 1705-1708	1-4
A	WO 2016/117248 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 28 July 2016 & US 2018/0001292 A & EP 3248955 A1 & CN 107108372 A & KR 10-2017-0105600 A & TW 201638008 A	1-4
A	WO 2015/146961 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 01 October 2015 & JP 2015-182934 A & US 2016/0332887 A1 & EP 3124457 A1 & CN 105980333 A & KR 10-2016-0137530 A & TW 201540666 A	1-4
A	WO 2016/021688 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 11 February 2016 & US 2017/0190916 A1 & EP 3178787 A1 & CN 106573788 A & KR 10-2017-0039137 A & TW 201619057 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B33/26(2006.01)i, C01B33/22(2006.01)i, H05K1/03(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. C01B33/26, C01B33/22, H05K1/03

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）

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 A	JP 3-197311 A（徳山曹達株式会社）1991.08.28, 実施例1、比較例1、表2（ファミリーなし）	3,4 1,2
X A	JP 11-79729 A（太平洋セメント株式会社）1999.03.23, 請求項1、[0017]、[0019]、[0024]、表1（ファミリーなし）	3,4 1,2

☒ 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

09.10.2018

国際調査報告の発送日

23.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

小野 久子

4G

4035

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
A	SABERI, Ali, et al., Synthesis and characterization of nanocrystalline forsterite through citrate-nitrate route, Ceramics International, 2009, Vol.35, p.1705-1708	1-4
A	WO 2016/117248 A1 (日産化学工業株式会社) 2016.07.28, & US 2018/0001292 A1 & EP 3248955 A1 & CN 107108372 A & KR 10-2017-0105600 A & TW 201638008 A	1-4
A	WO 2015/146961 A1 (日産化学工業株式会社) 2015.10.01, & JP 2015-182934 A & US 2016/0332887 A1 & EP 3124457 A1 & CN 105980333 A & KR 10-2016-0137530 A & TW 201540666 A	1-4
A	WO 2016/021688 A1 (日産化学工業株式会社) 2016.02.11, & US 2017/0190916 A1 & EP 3178787 A1 & CN 106573788 A & KR 10-2017-0039137 A & TW 201619057 A	1-4