



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202500508 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：113122121 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl. : C01B33/12 (2006.01) C08K7/18 (2006.01)  
C08L101/00 (2006.01) C09K3/10 (2006.01)  
H01L23/29 (2006.01) H01L23/31 (2006.01)  
A61K8/25 (2006.01)

(30)優先權：2023/06/14 日本 2023-097977

(71)申請人：日商亞都瑪科技股份有限公司 (日本) ADMATECHS CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：渡辺友祐 WATANABE, YUSUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 32 頁

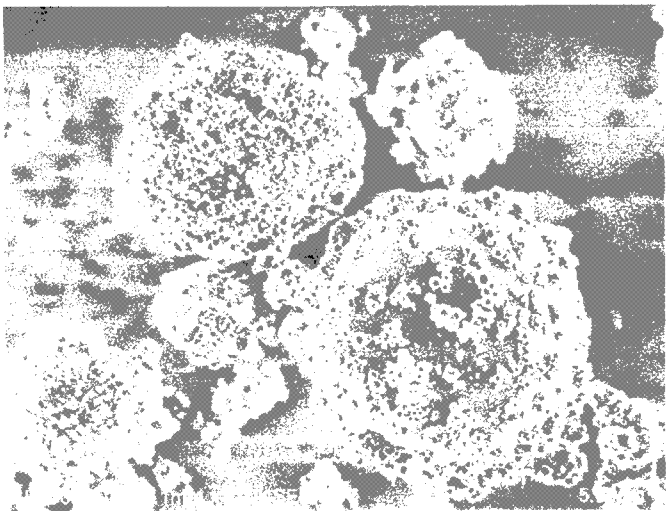
(54)名稱  
高純度熔融球狀二氧化矽及電子儀器用樹脂組成物與化妝品

(57)摘要

一種高純度熔融球狀二氧化矽，其中球狀二氧化矽粒子中的鈾元素含量為 5ppb 以下，且球狀二氧化矽粒子中的鈦元素含量為 5ppb 以下，球狀二氧化矽粒子的圓形度為 0.98 以上，球狀二氧化矽粒子中氧化矽的結晶殘留率為 0.01%以下，球狀二氧化矽粒子的各個粒子中存在之直徑 5μm 以上的中空部個數，以電子顯微鏡於 9mm<sup>2</sup> 的觀察範圍中為 2 個以下。

指定代表圖：

(試驗例4：熔融後)



【圖 1B】

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

高純度熔融球狀二氧化矽及電子儀器用樹脂組成物與化妝品

### 【中文】

一種高純度熔融球狀二氧化矽，其中球狀二氧化矽粒子中的鈰元素含量為5ppb以下，且球狀二氧化矽粒子中的鈷元素含量為5ppb以下，球狀二氧化矽粒子的圓形度為0.98以上，球狀二氧化矽粒子中氧化矽的結晶殘留率為0.01%以下，球狀二氧化矽粒子的各個粒子中存在之直徑5 $\mu\text{m}$ 以上的中空部個數，以電子顯微鏡於9mm<sup>2</sup>的觀察範圍中為2個以下。

【指定代表圖】圖 1B  
【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

高純度熔融球狀二氧化矽及電子儀器用樹脂組成物與化妝品

## 【技術領域】

【0001】本發明有關高純度熔融球狀二氧化矽、及電子儀器用樹脂組成物以及化妝品，特別係有關減低雜質含量、提高與樹脂材料之混練性的高純度熔融球狀二氧化矽、包含該高純度熔融球狀二氧化矽之樹脂組成物以及化妝品。

## 【先前技術】

【0002】於密封半導體等精密電子零件的密封材等，係於樹脂組成物中添加無機性材料之填料。填料被要求絕緣性、熱膨脹係數低的性質。一般大多使用二氧化矽(氧化矽)等。

【0003】二氧化矽係將天然高純度礦石粉碎為特定粒徑並加工成填料。亦即，例如即使為高純度，但由於係源自天然礦石，因此不可避免地存在氧化矽以外的雜質。特別是，源自天然物之二氧化矽之情況，存在鈾元素、釷元素。基於降低此等雜質之目的，提案有組合粉碎及暴露於火焰的球狀二氧化矽粉體的製造方法(參見日本特開2012-206870)。

【0004】依據日本特開 2012-206870 之製造方法，通過粉碎及暴露於火焰有助於減少鈾元素。此處，就半導體而言，為了提高其處理速度，進一步促進了加工的高精度化及積體化。因此，半導體自外部受到的電磁雜訊之影響被認為比以往都更成問題。於半導體中使用源自天然物的二氧化矽之情況，已知因鈾元素及釷元素之放射性衰變而產生 $\alpha$ 射線等，被認為是引起誤作動的原因。依據日本特開 2012-206870 之製造方法，由於亦可能減低自然放射線，故可謂對人體的暴露影響亦少。

【0005】又，對於作為填料使用之二氧化矽粒子要求有對樹脂之良好混練性。此外，為了降低二氧化矽粒子本身之導電性，亦要求能抑制空隙(粒子內之中空部)。

#### 【發明內容】

【0006】隨後，經發明人等重複積極檢討之結果，發現為了減低源自原料所發生之 $\alpha$ 射線等，更有效的可能是自天然高純度礦石去除鈾元素及釷元素。

【0007】本發明係提供可減低於成為添加至密封材之填料的二氧化矽粒子中所含之雜質量，同時提高二氧化矽粒子對於成為密封材的樹脂之混練性，進而基於控制二氧化矽粒子本身之導電性方面而抑制粒子內之中空部的比例之高純度熔融球狀二氧化矽及電子儀器用樹脂組成物。亦一併提供因自然放射線減低而更減少暴露放射線量之化妝品用途之材料。

【0008】亦即，本發明之第1態樣係一種高純度熔融球狀二氧化矽，其中球狀二氧化矽粒子中的鈾元素含量為5ppb以下，且前述球狀二氧化矽粒子中的鈾元素含量為5ppb以下，前述球狀二氧化矽粒子的圓形度為0.98以上，前述球狀二氧化矽粒子中氧化矽的結晶殘留率為0.01%以下，前述球狀二氧化矽粒子之各個粒子中存在直徑5 $\mu$ m以上的中空部個數，以電子顯微鏡於9mm<sup>2</sup>的觀察範圍中為2個以下。

【0009】進而，前述高純度熔融球狀二氧化矽中，前述球狀二氧化矽粒子中鈉元素含量可為10ppm以下。

【0010】進而，前述高純度熔融球狀二氧化矽中，前述球狀二氧化矽粒子可以金屬矽為原料。

【0011】進而，前述高純度熔融球狀二氧化矽中，前述球狀二氧化矽粒子可經溶解於金屬矽之鹼性溶液中。

【0012】進而，前述高純度熔融球狀二氧化矽中，前述球狀二氧化矽粒子可暴露於火焰中。

【0013】又，本發明之一態樣係一種電子儀器用樹脂組成物，其係具有前述高純度熔融球狀二氧化矽與樹脂組成物。

【0014】進而，前述電子儀器用樹脂組成物中，相對於前述樹脂組成物之全體質量，可含有80質量%以上之前述高純度熔融球狀二氧化矽。

【0015】此外，本發明之一態樣係一種化妝品，其係含有前述高純度熔融球狀二氧化矽。

【0016】進而，前述化妝品可為粉末、軟膏或乳液。

【0017】本發明之高純度熔融球狀二氧化矽中，球狀二氧化矽粒子中的鈾元素含量為5ppb以下，且前述球狀二氧化矽粒子中的鈦元素含量為5ppb以下，球狀二氧化矽粒子的圓形度為0.98以上，球狀二氧化矽粒子中二氧化矽的結晶殘留率為0.01%以下，球狀二氧化矽粒子之各個粒子中存在直徑5 $\mu$ m以上的中空部個數，以電子顯微鏡於9mm<sup>2</sup>的觀察範圍中為2個以下。因此，可減低於成為添加至密封材之填料的二氧化矽粒子中所含之雜質量，同時提高二氧化矽粒子對於成為密封材的樹脂之混練性，進而基於控制二氧化矽粒子本身之導電性方面而抑制粒子內之中空部的比例。

【0018】又，依據電子儀器用樹脂組成物，可能減低自樹脂組成物中所含之球狀粒子所放射之粒子束、電磁波之射束量，而可抑制雜訊等之外部干擾要因，估計可減輕儀器之誤作動等之缺陷。此外，本發明之高純度熔融球狀二氧化矽亦可作為化妝品用之添加材，由於亦可能減低自然放射線故可更減少對人體暴露之影響，進而更減少結晶質二氧化矽之影響。

### 【圖式簡單說明】

【0019】本發明之特點、優點及技術及工業上之顯著具體例將參考附圖於以下加以說明，其中相似符號表示相似元素，且其中：

[圖 1A]係經過試驗例 4 之粉碎步驟的粉碎物之電子顯微鏡照片。

[圖 1B]係經過試驗例 4 之熔融球狀化步驟之球狀粒子的電子顯微鏡照片。

[圖 2]係試驗例 6 之高純度熔融球狀二氧化矽之電子顯微鏡照片。

[圖 3]係試驗例 13 之二氧化矽之電子顯微鏡照片。

## 【實施方式】

【0020】於獲得本實施形態之高純度熔融球狀二氧化矽時，採用如下處理方法。因此，高純度熔融球狀二氧化矽由製造方法加以說明。

【0021】首先，準備成為原料之金屬矽的原料，將原料溶解於鹼性溶液中。於後述實施例中，將金屬矽溶解於鹼性溶液中，調製溶解有金屬矽的原料之原料溶液(「溶解步驟」)。

【0022】將金屬矽的原料溶解於鹼性溶液中時，鹼性溶液係不含鹼金屬、鹼土類金屬之溶液。一般，鹼金屬之氫氧化物的氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等之水溶液為強鹼性。但，鹼性溶液的鹼金屬若殘留於最終形成的二氧化矽粒子，則會使二氧化矽粒子純度降低而欠佳。

【0023】因此，作為不含鹼金屬、鹼土類金屬之溶液係使用胺系化合物的水溶液。作為胺系化合物相當於氨、1 級胺、2 級胺、3 級胺、氫氧化 4 級銨(銨鹽)、芳基胺、矽

氮烷、胼等。

【0024】更具體而言，胺系化合物係選自下述中之1種以上之化合物：氨、甲胺、乙胺、丙胺、二甲胺、二乙胺、吡咯烷、三甲胺、三乙胺、氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化苄基三甲基銨、氫氧化甲基三戊基銨、氫氧化甲基三戊基銨、氫氧化甲基三丁基銨、吡咯烷、哌啶、吡啶、喹啉、咪唑、吡啶、六甲基二矽氮烷、胼、二氮雜雙環十一碳烯、二氮雜雙環壬烯等。水溶液之調製中，胺系化合物可為單獨種類或可混合2種以上。

【0025】使用有機化合物的胺系化合物時，化合物分子會隨著後續步驟之處理而揮發、分解。因此，期望胺系化合物幾乎不殘留在最終產出之二氧化矽粒子中。當然，水溶液中之胺系化合物的濃度係根據原料種類，設定最佳濃度、pH，且攪拌溶液。此外，亦進行溶解時之液溫調整。又，由於溶解時亦產生殘餘物，因此根據需要亦附加過濾。

【0026】溶解於鹼性溶液而調製之原料溶液的溶解成分經固形化調製成固形化物(「固形化步驟」)。於固形化步驟中，添加酸性溶液調製固形化物。原料溶液呈鹼性，藉由於其中添加酸性溶液，促進酸與鹼之中和，生成析出物。該析出物成為目的之固形化物。將所生成之固形化物進行水洗、乾燥。酸性溶液可使用鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸、乙酸、甲酸、其他檸檬酸等之有機酸。該等中，乙酸

由於在後續步驟中有容易揮發、分解的性質故作為酸性溶液較佳。

【0027】乾燥後，將固形化物燒成成為燒成物形態，並去除結合水等之多餘水分(「燒成步驟」)。燒成時之溫度為300至1200℃，燒成時間為1小時至3小時。具體而言，藉由析出產生之矽的氫氧化物經過燒成而氧化為矽的氧化物(二氧化矽)。

【0028】藉由燒成步驟產生的燒成物經粉碎而調製為粉碎物(「粉碎步驟」)。粉碎時，可使用濕式粉碎、乾式粉碎之任一者。又，作為粉碎裝置，係使用球磨機、振動磨機、噴射磨機、霧化器等之已知固形物的粉碎用儀器。實施形態中，將固形化物與氧化鋁球放入粉碎用鍋中，使鍋旋轉並藉由濕式粉碎。又，鍋的旋轉時間(粉碎時間)係根據目標粒徑加以增減。濕式粉碎後，自鍋回收之粉碎物藉由噴霧乾燥機等進行乾燥。

【0029】粉碎步驟之目的係控制粒徑，作為供於下一熔融球狀化步驟之前階段。直至燒成步驟所經過之階段，燒成物為不定形，因粒子彼此之融合而大小不一致。若依此狀態直接進行熔融球狀化步驟，則產生粒徑範圍有偏差之粒子。又，由於形狀不均一而難以獲得球形狀。因此，步驟期間之良率變低(收率降低)。

【0030】此處，粉碎物之平均粒徑意指藉由雷射繞射散射法、動態散射法等之已知粒徑測定方法測定之中值徑( $D_{50}$ )。因此，粉碎物之平均粒徑( $D_{50}$ )較佳為30 $\mu\text{m}$ 以下，

更佳為 $20\mu\text{m}$ 以下。藉由使粒徑更細，而使熔融球狀化步驟之熔融變容易。

【0031】將藉由粉碎步驟調製之粉碎物投入火焰中，粉碎物在火焰中飛翔並通過。粉碎物亦即球狀二氧化矽粒子因暴露於火焰中而熔融，同時藉由熔融時之表面張力而促進球狀化，獲得球狀粒子(「熔融球狀化步驟」)。如此產出的球狀粒子為目的之氧化物粒子。球狀粒子亦被規定適當粒徑。具體而言，球狀粒子之平均粒徑( $D_{50}$ )為 $30\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $20\mu\text{m}$ 以下。球狀粒子之平均粒徑( $D_{50}$ )亦意指藉由雷射繞射散射法、動態散射法等之已知粒徑測定方法所測定之中值徑( $D_{50}$ )。

【0032】熔融球狀化步驟之火焰係對可燃性氣體混合含氧之助燃氣體並燃燒而形成。作為爐內溫度之指標的爐的耐火構造體之溫度最高的位置(爐體溫度)在 $900^{\circ}\text{C}$ 至 $1500^{\circ}\text{C}$ 之範圍。爐體溫度作為下限值較佳為 $900^{\circ}\text{C}$ 至 $1100^{\circ}\text{C}$ ，作為上限值較佳為 $1300^{\circ}\text{C}$ 至 $1500^{\circ}\text{C}$ 。助燃氣體係使用空氣、氧氣。將可燃性氣體與助燃氣體供給至爐內時，可分別供給，亦可以預先混合之狀態供給。

【0033】可燃性氣體之流速較佳為 $10\text{m/s}$ 以上，更佳為 $15\text{m/s}$ 以上，又更佳為 $20\text{m/s}$ 以上。助燃氣體之流速較佳為 $10\text{m/s}$ 以上，更佳為 $15\text{m/s}$ 以上，又更佳為 $20\text{m/s}$ 以上。以流速比表示，可燃性氣體/助燃性氣體較佳為2.0以下，更佳為1.5以下，又更佳為1.0以下。可燃性氣體與助燃氣體之供給量，係由可形成能充分加熱所供給之原料粒子材

料之大小的火焰般之可燃性氣體的量與可使該可燃性氣體充分燃燒之助燃氣體的量加以規定。例如，對於欲處理之粉碎物之單位重量，可燃性氣體為 $0.5\text{Nm}^3/\text{kg}$ 至 $5\text{Nm}^3/\text{kg}$ ，作為助燃氣體的氧為 $1\text{Nm}^3/\text{kg}$ ~ $5\text{Nm}^3/\text{kg}$ 左右。

【0034】將原料粒子材料供給至火焰中之方法未特別限制，但可為分散於載氣中之狀態供給至火焰中。作為載氣可舉例為空氣、氧氣、氮氣等。

【0035】粉碎步驟後及熔融球狀化步驟後，為了檢選期望粒徑，而加入適當的篩選。篩選除了篩以外，亦可採用使用旋風分離器等之離心方法。

【0036】如一連串之說明，自金屬矽的原料，經過溶解步驟、固形化步驟、燒成步驟、粉碎步驟、熔融球狀化步驟而製造之球狀二氧化矽粒子，與原料階段相比，鈾元素及釷元素之總量大幅減少。

【0037】關於實施形態之高純度熔融球狀二氧化矽實體的球狀二氧化矽粒子，該球狀二氧化矽粒子中的鈾元素(U)含量為5ppb以下，且該球狀二氧化矽粒子中的釷元素(Th)含量為5ppb以下。該含量係減少至原料中所含的鈾元素及釷元素之總量的1/10以下，進而減少至5/100以下。因此，可更減低自球狀二氧化矽粒子中的核種放射之 $\alpha$ 射線、 $\beta$ 射線等之粒子束、伽馬射線等之電磁波的射束量，且可減輕對電子零件等之影響。

【0038】金屬矽的原料藉由溶解於鹼性溶液中，而使原有之原料自金屬變化為氫氧化物。認為於該時點，原料

中含有的雜質成分於鹼性溶液中之溶解量少於金屬矽於鹼性溶液中的溶解量。由於U(鈾)、Th(釷)等之重元素並非兩性元素，故難以溶解於鹼性溶液中，而作為不溶成分殘留。利用此等金屬矽在鹼性溶液中之溶解容易性而可將鈾元素及釷元素等雜質成分分離。因此，與以往之填料用氧化物之調製相比，可更減少雜質成分。

【0039】此外，球狀二氧化矽粒子中鈉元素(Na)之含量為10ppm以下。採用鈉元素含量之理由係因為其為雜質成分的代表，可判斷如果鈉元素含量少，則其他雜質成分含量亦少。由於金屬矽的原料利用鹼性溶液溶解時使用胺系化合物，故幾乎不產生氫氧化鈉等之鹼金屬殘留。又，由於金屬矽的原料經溶解於鹼性溶液，故如前述，雜質成分的溶解受到抑制，純度獲得提高。

【0040】進而，關於球狀二氧化矽粒子，各個粒子的圓形度為0.98以上，為極近似球的形狀。又，完全球(真球)的圓形度為1.0。評價圓形度時，係由短軸與長軸的長度比率(長寬比)、等效圓直徑與最大徑之比率等算出。後述實施形態中，使用流式粒子圖像分析裝置測量。球狀二氧化矽粒子的圓形度越接近真球，在與樹脂混練調製成密封材等之後，塗劑對電路基板等之填充越容易。

【0041】又，球狀二氧化矽粒子中之氧化矽(二氧化矽： $\text{SiO}_2$ )的結晶殘留率為0.01%以下，較佳為檢測極限以下。球狀二氧化矽粒子主要由非結晶質的氧化矽形成。其中，有時存在微量結晶質之氧化矽。亦即，所謂結晶質殘

留率係指球狀二氧化矽粒子全體重量中所佔之結晶質的氧化矽的重量比例。若存在結晶質的氧化矽，則對作為填料的導電性造成影響。且，由於近幾年來有報導結晶質的氧化矽(二氧化矽)具有致癌性，因此鑒於減輕影響，希望儘可能抑制結晶質之氧化矽。

【0042】結晶質氧化矽(結晶性二氧化矽)的存在，可藉由X射線結晶構造解析(XRD)之 $2\theta=26.6^\circ$ 的峰強度而確認。藉由將該峰的強度值除以石英(二氧化矽的結晶)的強度值而求出商。該商的數值為結晶殘留率。

【0043】此外，球狀二氧化矽粒子之各個粒子中存在直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的中空部個數，以電子顯微鏡於 $9\text{mm}^2$ 的觀察範圍中為2個以下，較佳為1個以下，又更佳為0個。球狀二氧化矽粒子中若存在極大中空部(空隙、氣泡)，則中空部附近的球狀二氧化矽粒子的導電性發生變化。亦即，絕緣性因中空部而降低，且有作為密封材所用的填料之性能降低之虞。因此，希望儘可能減少球狀二氧化矽粒子中的中空部，使粒子本身緻密化。

【0044】球形二氧化矽粒子內的中空部中個數、大小(直徑)係利用電子顯微鏡放大觀察。又於直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的中空部的個數觀察時，電子顯微鏡的放大倍率設為2000倍。

【0045】藉由目前所說明之實施形態之高純度熔融球狀二氧化矽(球狀二氧化矽粒子)主要使用作為電子材料用填料。藉由將高純度熔融球狀二氧化矽(球狀二氧化矽粒

子)添加於樹脂中調製成電子儀器用樹脂組成物(含電子材料用填料之樹脂組成物)。添加對象的樹脂舉例為聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚苯乙烯、其他烯烴樹脂、聚醯亞胺樹脂、液晶聚合物等之熱塑性樹脂、氟樹脂、尿素樹脂、酚樹脂等、聚苯醚、雙馬來醯亞胺等之熱硬化性樹脂。此外，亦可添加於苯乙烯丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠等之彈性樹脂、矽氧樹脂等。例如，於製造電子零件之封裝用基板、層間絕緣薄膜等之樹脂基板時，使用環氧樹脂作為樹脂。

【0046】作為樹脂組成物中使用之環氧樹脂舉例為例如雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、酚酚醛清漆型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、苯氧型環氧樹脂等。基於耐熱性、熱膨脹率之觀點，調配於樹脂組成物中的高純度熔融球狀二氧化矽(球狀二氧化矽粒子)之重量較多較佳。相對於樹脂組成物之全體質量，高純度熔融球狀二氧化矽(球狀二氧化矽粒子)期望添加80質量%以上。

【0047】此外，針對實施形態之高純度熔融球狀二氧化矽(球狀二氧化矽粒子)，亦即電子材料用填料，可將該電子材料用填料分散，調製為具有實質上不含水分之液體狀之分散介質的電子材料用漿料。作為該分散介質可使用例如甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲苯、N-甲基吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁內酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯等

之溶劑。關於分散介質，可單獨使用或可混合複數種使用。且亦可使用適當的分散劑。

【0048】成為電子儀器用樹脂組成物(含電子材料用填料之樹脂組成物)之特徵的性質，係如高純度熔融球狀二氧化矽(球狀二氧化矽粒子)之說明，可減少自樹脂組成物中所含之二氧化矽粒子放射的粒子束、電磁波之射束量。因此，可減輕自樹脂組成物的加工部位對電子零件等造成之粒子束、電磁波的影響。結果，可抑制雜訊等之外部干擾之要因，估計可減輕機器之誤作動等之缺陷。且藉由高純度熔融球狀二氧化矽(球狀二氧化矽粒子)本身之性狀，與樹脂之混練性亦充分，進而導電性之抑制效果亦充分。

【0049】此外，實施形態之高純度熔融球狀二氧化矽(球狀二氧化矽粒子)亦適合作為添加於化妝品之添加劑用途。如前述之說明，由於U(鈾)、Th(釷)等之重元素含有極少，故起因於高純度熔融球狀二氧化矽(球狀二氧化矽粒子)的自然放射線的射束量受抑制，可抑制對人體暴露之影響。尤其由於如化妝品之直接塗佈於皮膚，故影響減輕效果較大。且近幾年來，由於結晶質之氧化矽(二氧化矽)的性質開始被視為問題，故實施形態之高純度熔融球狀二氧化矽(球狀二氧化矽粒子)因結晶質減低故影響減輕效果亦高，有望作為微塑膠等之既有化妝品添加物之替代材料。

【0050】將實施形態之高純度熔融球狀二氧化矽(球

狀二氧化矽粒子)添加、調配於化妝品時，化妝品只要為粉末、軟膏、乳液、乳霜等之可塗佈於皮膚的形態，則未特別限制。化妝品為軟膏時，將高純度熔融球狀二氧化矽添加、混練於凡士林等之油脂成分的基材中。化妝品為乳液、乳霜時，將高純度熔融球狀氧化矽添加於水、醇、甘油、各種油脂等之基材中並均質化。化妝品為粉末時，例如假定添加於粉底時，係添加、混練於油脂分、蠟、保濕劑、水等中。當然調製為化妝品時，根據需要可調配界面活性劑、對羥基苯甲酸酯等之防腐劑、香料等。

【0051】為了驗證高純度熔融球狀二氧化矽(球狀二氧化矽粒子)，準備試驗例1至5，並評價各試驗例的物性。以下將依序說明使用原料、製作方法、測定及評價方法。各試作例之細節請參考後述表1至4。

#### 使用原料

【0052】作為原料係使用金屬矽及氧化矽的粉末(二氧化矽粉末、結晶性二氧化矽)。各試驗例的使用原料記於表中。

試驗例1至10的金屬矽粉末係使用平均粒徑： $20\mu\text{m}$ 。  
試驗例11至15之結晶性二氧化矽係使用平均粒徑： $30\mu\text{m}$ 。

【0053】調製鹼性溶液時，使用以下之胺系化合物。

二甲胺：富士軟片和光純藥股份有限公司製

氫氧化四甲基銨(以下簡稱為TMAH)：富士軟片和光

純藥股份有限公司製

二氮雜雙環十一碳烯(以下簡稱DBU)：富士軟片和光  
純藥股份有限公司製

球狀二氧化矽粒子之製作

試驗例1至8

【0054】將9.0g金屬矽的粉末(下表中的Si粉末)、315g離子交換水及32g的50重量%之二甲胺水溶液混合，加熱至40℃同時攪拌48小時。結果，以氧化物換算，獲得6.0重量%之鹼性矽酸水溶液。

【0055】於鹼性矽酸水溶液中邊攪拌邊滴加90%乙酸水溶液，調整pH，進而繼續攪拌。回收析出物後，在120℃乾燥，在800℃燒成2小時。又試驗例3中省略燒成。將產生之燒成物、適量二氧化矽粉末與水、及粒徑5mm的氧化鋁球投入高純氧化鋁製之粉碎鍋中持續粉碎直至達到目標粒徑。隨後，藉由4mm之篩回收粉碎物並適度乾燥。各試驗例之差異係粉碎時的粒徑差異，且增減粉碎時間予以區分。

【0056】在覆有耐火材料之爐內(高5m×內徑0.5m之圓筒型)中，於藉由以5Nm<sup>3</sup>/小時供給LPG氣體與以25Nm<sup>3</sup>/小時供給氧氣之燃燒所生成之火焰中，將各試驗例的粉碎物各以10kg/小時之速度分散投入氣流中，經加熱熔融後回收。如此，調製各試驗例之球狀二氧化矽粒子。

## 試驗例 9、10

【0057】試驗例 9 中，將二甲胺置換為 TMAH，試藥量及處理與試驗例 6 相同。

試驗例 10 中，將二甲胺置換為 DBU，試藥量及處理與試驗例 6 相同。

## 試驗例 11 至 15

【0058】試驗例 11 至 15 與前述試驗例 1 至 10 不同處，係省略於鹼性溶液中之溶解、中和步驟，將原料粉碎並暴露於火焰中的對照組。粉碎方法與使用上述之高純氧化鋁製鍋時相同，增減粉碎時間予以區分。且暴露於火焰中亦相同。又，表 4 中記載之試驗例 16 係將矽的金屬粉末藉由利用稱為汽化金屬燃燒法 (Vaporized Metal Combustion Method))(VMC 法) 的金屬爆燃現象製造真球狀氧化物微粒子之方法而調製之試料。

## 測定及評價方法

### 粒度分佈

【0059】針對各試驗例的球狀二氧化矽粒子，使用島津製作所股份有限公司製之雷射繞射粒度分佈測定裝置 SALD-7500nano，在水溶劑中測定粉碎後及熔融後之粒徑。同時算出  $D_{10}$ 、 $D_{50}$ (中值徑)、 $D_{90}$  之粒度分佈。

## BET 比表面積測定

【0060】各試驗例的球狀二氧化矽粒子秤取1.0g，投入測定用單元中，進行前處理後，藉由氮氣吸附法測定BET比表面積值。測定係使用島津製作所股份有限公司製自動比表面積/細孔分佈測定裝置TriStar(註冊商標)-II3020。前處理設為如下條件。

脫氣溫度：200℃

脫氣時間：30分鐘

冷卻時間：4分鐘

## 成分分析

【0061】進行各試驗例之球狀二氧化矽粒子所含之原子組成分析時，使用島津製作所股份有限公司製之高頻感應耦合電漿發光分光分析(ICP)裝置ICP-MS(針對U、Th)、ICP-OES(針對二氧化矽、其他雜質)、ICP-AES(針對氧化鋁、其他雜質)。測定時，各試驗例之球狀二氧化矽粒子利用硝酸與氫氟酸之混合液完全溶解而溶液化，並供於裝置。

## 圓形度之測定

【0062】使用Sysmex股份有限公司製之流式粒子圖像分析裝置(FPIA-3000)。將六偏磷酸鈉溶解於鞘液(sheath liquid)(微粒鞘「PSE-900A」)中作成溶液，將各試驗例的球狀二氧化矽粒子混合於該溶液中，進行超音波分散後供於測定。測定係利用相同裝置的H模式進行解析。

結晶性二氧化矽之含有率

【0063】作為X射線結晶構造解析裝置(XRD)，使用RIGAKU股份有限公司製之SmartLab(註冊商標)。針對各試驗例的球狀二氧化矽粒子之試料，求出 $2\theta=26.6^\circ$ 的峰強度之數值。同時求出100%結晶質二氧化矽之 $2\theta=26.6^\circ$ 的峰強度之數值。接著，藉由將各試驗例的試料之峰強度數值除以結晶質二氧化矽的峰強度數值，求出商並以百分比表示。

5 $\mu\text{m}$ 以上的中空部之比例

【0064】將各試驗例之球狀二氧化矽粒子投入環氧系樹脂中，添加硬化劑並混合調製樹脂混合物。此時，球狀二氧化矽粒子(即填料成分)相當於樹脂混合物的75重量%。將各試驗例之樹脂混合物加熱至170℃並硬化。硬化後予以切斷並研磨切斷面。

【0065】切斷面研磨時，使用離子研磨裝置(日立高新技術股份有限公司製，IM4000Plus)。研磨後，導入氧化鐵氣體，對各試驗例之研磨面實施鐵塗佈。隨後，利用電子顯微鏡(SEM)觀察各試驗例之研磨面。電子顯微鏡的觀察範圍設為9mm<sup>2</sup>，計算該範圍內包含直徑(長軸)5 $\mu\text{m}$ 以上的球狀二氧化矽粒子內的中空部(空隙)的粒子數。接著，測量包含直徑(長軸)5 $\mu\text{m}$ 以上的球狀二氧化矽顆粒內的中空部(空隙)的粒子數。

## 結果

【0066】試驗例1至15為表1至表3之結果。各表中，從上段起，顯示原料種類、原料之鈾/鈦量(ppb)、鹼種類、鹼與矽之比例(mol)、收率(%)、燒成溫度(°C)、粉碎後及熔融後之粒徑( $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{90}$ 之 $\mu\text{m}$ )、比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )、熔融後之鈉量(ppb)、熔融後之鈾/鈦量(ppb)、圓形度、結晶殘留率(%)、利用電子顯微鏡放大2000倍時之 $5\mu\text{m}$ 以上的中空部個數(個/ $9\text{mm}^2$ )。又表4係含有元素之組成分析(記為ppb與ppm)。

【0067】同時提示使用電子顯微鏡(SEM)之觀察照片。圖1A係試驗例4之粉碎後(5000倍)，圖1B係熔融後(10000倍)。圖2係試驗例6之切斷面，係不同觀察範圍之電子顯微鏡照片(2000倍)。圖3係試驗例13的切斷面，係不同觀察範圍之電子顯微鏡照片(2000倍)。

【0068】

[表1]

|                                            | 試驗例1 | 試驗例2 | 試驗例3 | 試驗例4 | 試驗例5 | 試驗例6 |
|--------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Si源                                        | Si粉末 | Si粉末 | Si粉末 | Si粉末 | Si粉末 | Si粉末 |
| 原料 U(ppb)                                  | 19   | 19   | 19   | 19   | 19   | 19   |
| 原料 Th(ppb)                                 | 29   | 29   | 29   | 29   | 29   | 29   |
| 鹼                                          | 二甲胺  | 二甲胺  | 二甲胺  | 二甲胺  | 二甲胺  | 二甲胺  |
| 鹼 (mol)/Si(mol)                            | 1.1  | 0.7  | 0.4  | 1.1  | 1.1  | 1.1  |
| 收率(%)                                      | 95   | 90   | 60   | 95   | 95   | 95   |
| 燒成溫度(°C)                                   | 800  | 800  | -    | 800  | 800  | 800  |
| 粉碎後 粒徑 D10(μm)                             | 8.8  | 8.3  | -    | 0.8  | 1.2  | 5.9  |
| 粉碎後 粒徑 D50(μm)                             | 17.3 | 24.6 | -    | 4.6  | 6.9  | 12.8 |
| 粉碎後 粒徑 D90(μm)                             | 35.9 | 51.7 | -    | 8.8  | 11.6 | 22.8 |
| 熔融後 粒徑 D10(μm)                             | 7.5  | 7.5  | -    | 2.3  | 5.9  | 3.9  |
| 熔融後 粒徑 D50(μm)                             | 18.3 | 25.3 | -    | 6.5  | 11.2 | 12.9 |
| 熔融後 粒徑 D90(μm)                             | 34.9 | 51.7 | -    | 11.6 | 19.9 | 22.8 |
| 熔融後 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)               | 3.5  | 1.6  | -    | 3.8  | 3.8  | 3.8  |
| 熔融後 Na(ppm)                                | 1    | 1    | -    | 1    | 1    | 1    |
| 熔融後 U(ppb)                                 | 1    | 1    | -    | 1    | 1    | 1    |
| 熔融後 Th(ppb)                                | 2    | 2    | -    | 2    | 2    | 2    |
| 熔融後 圓形度                                    | 0.98 | 0.98 | -    | 0.99 | 0.99 | 0.98 |
| 熔融後 結晶殘留率(%)                               | 0    | 0    | -    | 0    | 0    | 0    |
| 熔融後 5μm 以上中空<br>粒子含有個數(個/mm <sup>2</sup> ) | 0    | 0    | -    | 0    | 0    | 0    |

【 0069 】

[表2]

|                                            | 試驗例7 | 試驗例8 | 試驗例9 | 試驗例10 | 試驗例11  | 試驗例12  |
|--------------------------------------------|------|------|------|-------|--------|--------|
| Si源                                        | Si粉末 | Si粉末 | Si粉末 | Si粉末  | 結晶二氧化矽 | 結晶二氧化矽 |
| 原料 U(ppb)                                  | 19   | 19   | 19   | 19    | 0.4    | 0.4    |
| 原料 Th(ppb)                                 | 29   | 29   | 29   | 29    | 0.2    | 0.2    |
| 鹼                                          | 二甲胺  | 二甲胺  | TMAH | DBU   | -      | -      |
| 鹼 (mol)/Si(mol)                            | 1.1  | 1.1  | 0.5  | 0.5   | -      | -      |
| 收率(%)                                      | 95   | 95   | 95   | 95    | -      | -      |
| 燒成溫度(°C)                                   | 800  | 800  | 800  | 800   | -      | -      |
| 粉碎後 粒徑 D10(μm)                             | 10.1 | 10.1 | 4.3  | 3.8   | 0.8    | 1.2    |
| 粉碎後 粒徑 D50(μm)                             | 23.5 | 25.8 | 8.5  | 7.3   | 4.6    | 6.9    |
| 粉碎後 粒徑 D90(μm)                             | 51.5 | 51.5 | 17.3 | 14.9  | 8.8    | 11.6   |
| 熔融後 粒徑 D10(μm)                             | 6.7  | 10.1 | 3.2  | 3.0   | 2.3    | 5.9    |
| 熔融後 粒徑 D50(μm)                             | 23.0 | 29.2 | 10.5 | 10.1  | 6.5    | 11.2   |
| 熔融後 粒徑 D90(μm)                             | 51.5 | 59.0 | 18.2 | 18.0  | 11.6   | 19.9   |
| 熔融後 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)               | 3.0  | 1.5  | 3.5  | 3.3   | 3.8    | 3.8    |
| 熔融後 Na(ppm)                                | 1    | 1    | 1    | 1     | 8      | 10     |
| 熔融後 U(ppb)                                 | 1    | 1    | 1    | 1     | 0.6    | 0.6    |
| 熔融後 Th(ppb)                                | 2    | 2    | 2    | 2     | 0.1    | 0.1    |
| 熔融後 圓形度                                    | 0.98 | 0.99 | 0.98 | 0.98  | 0.99   | 0.99   |
| 熔融後 結晶殘留率(%)                               | 0    | 0    | 0    | 0     | 0.1    | 0.1    |
| 熔融後 5μm 以上中空<br>粒子含有個數(個/mm <sup>2</sup> ) | 0    | 0    | 0    | 0     | 3      | 3      |

【 0070 】

[表3]

|                                            | 試驗例13  | 試驗例14  | 試驗例15  |
|--------------------------------------------|--------|--------|--------|
| Si源                                        | 結晶二氧化矽 | 結晶二氧化矽 | 結晶二氧化矽 |
| 原料 U(ppb)                                  | 0.4    | 0.4    | 0.4    |
| 原料 Th(ppb)                                 | 0.2    | 0.2    | 0.2    |
| 鹼                                          | -      | -      | -      |
| 鹼(mol)/Si(mol)                             | -      | -      | -      |
| 收率(%)                                      | -      | -      | -      |
| 燒成溫度(°C)                                   | -      | -      | -      |
| 粉碎後 粒徑 D10(μm)                             | 5.9    | 10.1   | 10.1   |
| 粉碎後 粒徑 D50(μm)                             | 12.8   | 23.5   | 25.8   |
| 粉碎後 粒徑 D90(μm)                             | 22.8   | 51.5   | 51.5   |
| 熔融後 粒徑 D10(μm)                             | 3.9    | 6.7    | 10.1   |
| 熔融後 粒徑 D50(μm)                             | 12.9   | 23.0   | 29.2   |
| 熔融後 粒徑 D90(μm)                             | 22.8   | 51.5   | 59.0   |
| 熔融後 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)               | 3.8    | 3.0    | 1.5    |
| 熔融後 Na(ppm)                                | 11     | 7      | 9      |
| 熔融後 U(ppb)                                 | 0.6    | 0.6    | 0.6    |
| 熔融後 Th(ppb)                                | 0.1    | 0.1    | 0.2    |
| 熔融後 圓形度                                    | 0.98   | 0.98   | 0.99   |
| 熔融後 結晶殘留率(%)                               | 0.1    | 0.2    | 0.2    |
| 熔融後 5μm 以上中空<br>粒子含有個數(個/mm <sup>2</sup> ) | 5      | 8      | 15     |

【 0071】

[表4]

|       | ICP (ppb) |     | ICP (ppm) |    |     |    |    |    |    |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|-------|-----------|-----|-----------|----|-----|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|       | Th        | U   | Na        | Mg | Al  | P  | K  | Ca | Ti | Cr | Mn | Fe  | Co | Ni | Cu | Zn | As | Mo | Sb | B  | V  |
| 試驗例1  | 2.3       | 1.0 | <1        | <1 | 100 | <1 | <1 | 3  | <1 | <1 | <1 | 3   | <1 | <1 | <1 | 2  | <1 | <1 | <1 | 14 | <1 |
| 試驗例11 | 0.1       | 0.6 | 8         | <1 | 14  | <1 | 2  | 2  | 2  | <1 | <1 | 2   | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | -  | -  |
| 試驗例16 | 29        | 19  | 1         | 1  | 400 | 11 | <1 | 46 | 7  | <1 | <1 | 180 | <1 | <1 | <1 | <1 | 2  | <1 | <1 | -  | -  |

探討

【0072】如由圖1A及圖1B之照片所理解，可確認粉碎後即使是不定形粉碎物，亦可藉由暴露於火焰中而粒子化成球狀。圖2係全黑而很難看到，但在露出切斷面的狀形二氧化矽粒子內幾乎不存在中空部(空隙)。圖3中，各個粒子內存在與粒徑相比較大的中空部。實際測量後，為5至10 $\mu\text{m}$ 的直徑。圖2之試驗例6與圖3之試驗例13中，試驗例6係將原料溶解於鹼性溶液中。相對於此，試驗例13省略了於鹼性溶液中的溶解。由此，原料溶解於鹼性溶液中就減少中空部的優點較大。

【0073】著眼於試驗例1至10(試驗例3除外)之鈾元素與鈦元素之量(ppb)，而比較原料階段與熔融後時，熔融後均大幅減少為1/10以下、6/100以下。具體而言，鈾元素為1ppb，鈦元素為2ppb。鈉元素量(ppm)於熔融後亦為1ppm之低水準。同時由表4之全部成分的比較，確認不僅鈾元素及鈦元素，其他雜質成分亦減少。由此可知組合於鹼性溶液中之溶解與暴露於火焰中之方法可有效減少雜質成分。且即使用以製造球狀二氧化矽粒子之原料係採購便宜的純度較低的原料，由於亦可減低雜質成分，故總體上可抑制製造成本。

【0074】由試驗例9、10，可擴大調製鹼性溶液時之胺系化合物的種類。可考慮溶解對象的原料種類、溶解容易性(反應性)、原料經費等而選擇。

【0075】試驗例1至10(試驗例3除外)與試驗例11至15

之圓形度均為0.98而極接近真球體的形態。特別是試驗例1至10中，確認藉由溶解於鹼性溶液中而可自不定形狀態變為高圓形度。由於作為填料越為球狀，塗劑的流動性越佳，故而較佳。

【0076】關於氧化矽的結晶殘留率，於試驗例1至10中(試驗例3除外)為測定極限以下，認為係實質上不存在的程度。又，關於5 $\mu$ m以上的中空部之比例，於試驗1至10(試驗例3除外)係測量極限以下，可認為實際上幾乎未見到中空部。關於該等，證實經過溶解於鹼性溶液中的調製方法的優越性。

【0077】因此，作為在電子儀器用樹脂組成物中使用的填料用的高純度熔融球狀二氧化矽，由於以鈾元素與鈷元素為代表之雜質成分少，故可減少伴隨放射性衰變之放射線源。且，極為接近真球，而容易確保塗劑的流動性。進而由於粒子中不存在比較大的中空部(空隙)，因此亦能擔保絕緣性等性能。此外，即使作為化妝品用之高純度熔融球狀二氧化矽，亦由於以鈾元素與鈷元素為代表之雜質成分少，進而結晶質之二氧化矽亦少，故作為直接塗佈於皮膚的化妝品用添加材的價值高。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種高純度熔融球狀二氧化矽，其中球狀二氧化矽粒子中的鈾元素含量為5ppb以下，且前述球狀二氧化矽粒子中的鈦元素含量為5ppb以下，前述球狀二氧化矽粒子的圓形度為0.98以上，前述球狀二氧化矽粒子中氧化矽的結晶殘留率為0.01%以下，前述球狀二氧化矽粒子之各個粒子中存在直徑5 $\mu$ m以上的中空部個數，以電子顯微鏡於9mm<sup>2</sup>的觀察範圍中為2個以下。

【請求項2】如請求項1之高純度熔融球狀二氧化矽，其中前述球狀二氧化矽粒子中鈉元素含量為10ppm以下。

【請求項3】如請求項1之高純度熔融球狀二氧化矽，其中前述球狀二氧化矽粒子係以金屬矽為原料。

【請求項4】如請求項3之高純度熔融球狀二氧化矽，其中前述球狀二氧化矽粒子係經溶解於金屬矽之鹼性溶液中。

【請求項5】如請求項1之高純度熔融球狀二氧化矽，其中前述球狀二氧化矽粒子係暴露於火焰中。

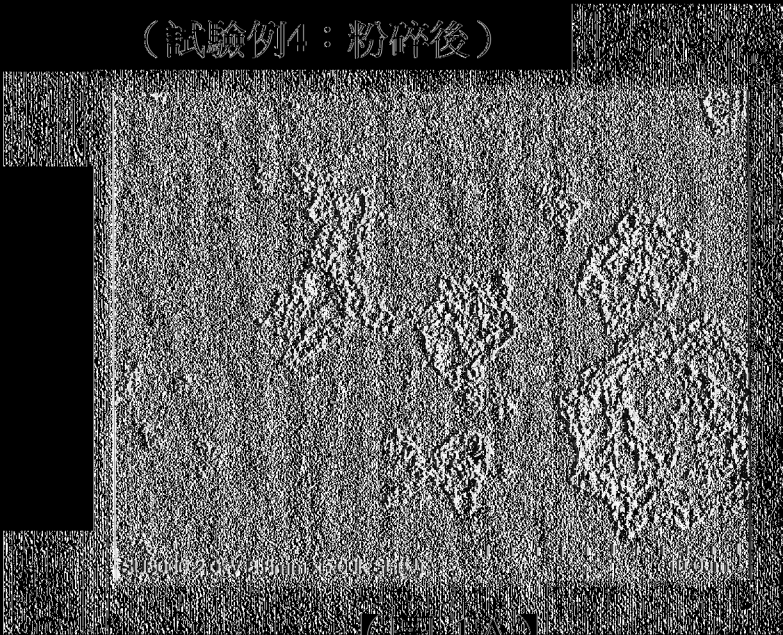
【請求項6】一種電子儀器用樹脂組成物，其係具有如請求項1之高純度熔融球狀二氧化矽與樹脂組成物。

【請求項7】如請求項6之電子儀器用樹脂組成物，其中相對於前述樹脂組成物之全體質量，含有80質量%以上之前述高純度熔融球狀二氧化矽。

【請求項8】一種化妝品，其係含有如請求項1之高純度熔融球狀二氧化矽。

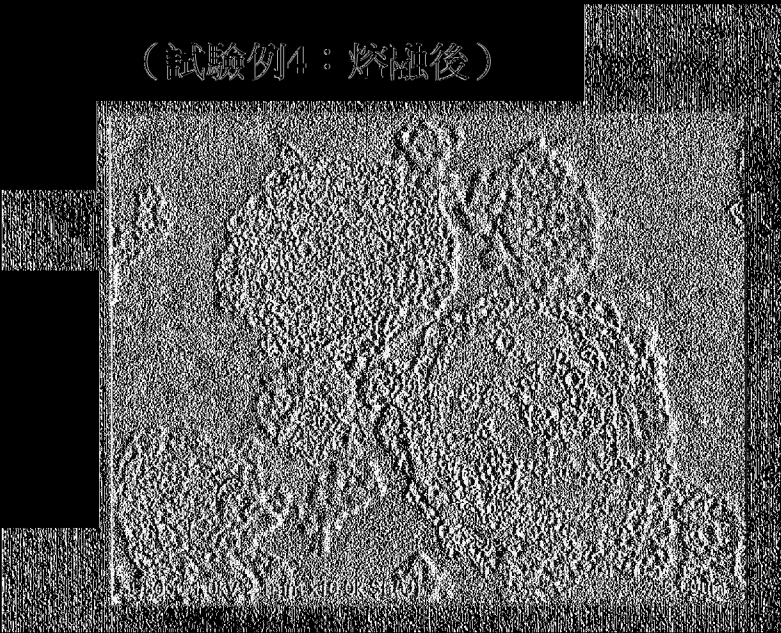
【請求項9】如請求項8之化妝品，其中前述化妝品係粉末、軟膏或乳液。

(試驗例4：粉碎後)



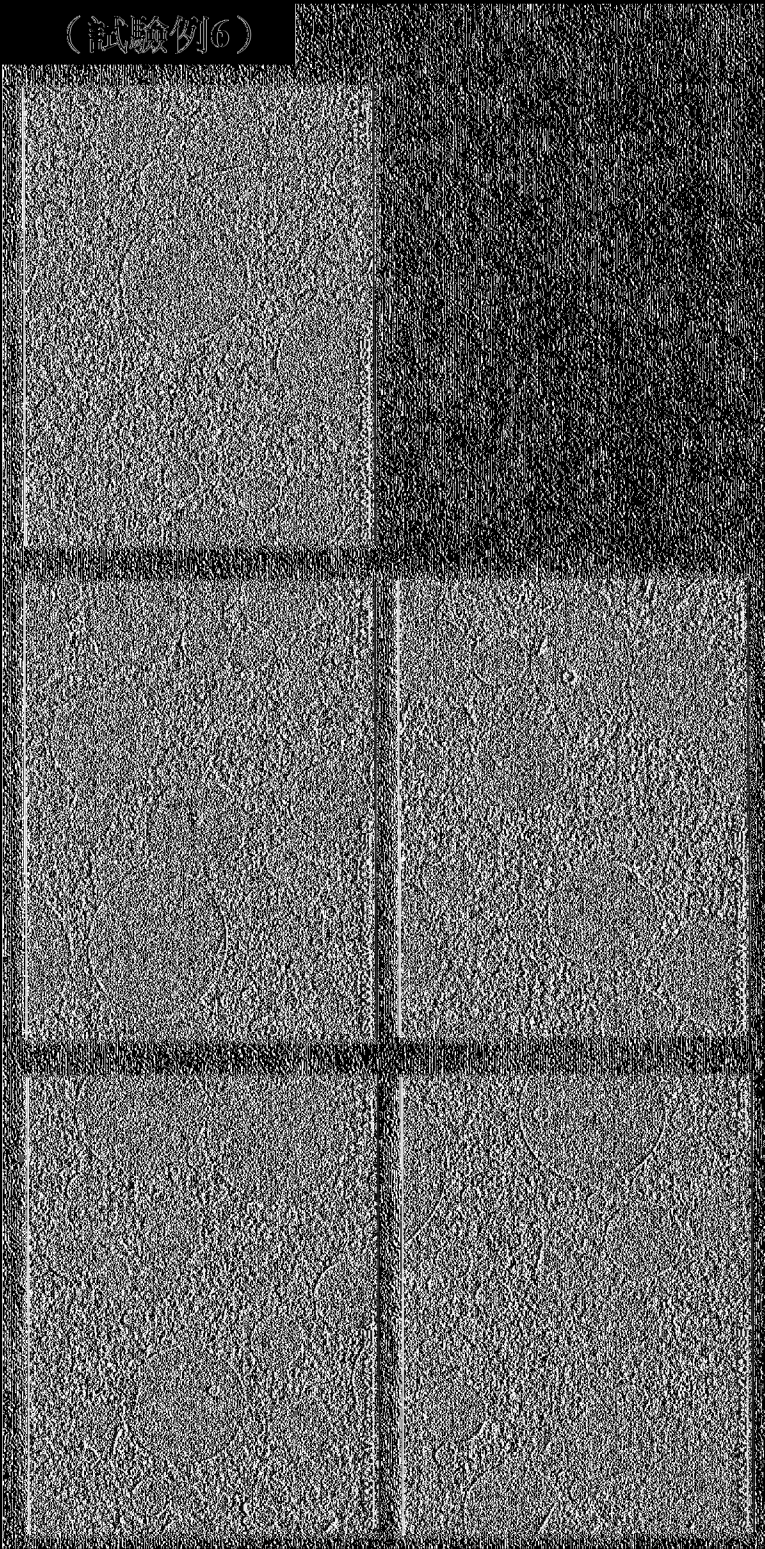
|(圖 1A)|

(試驗例4：熔融後)



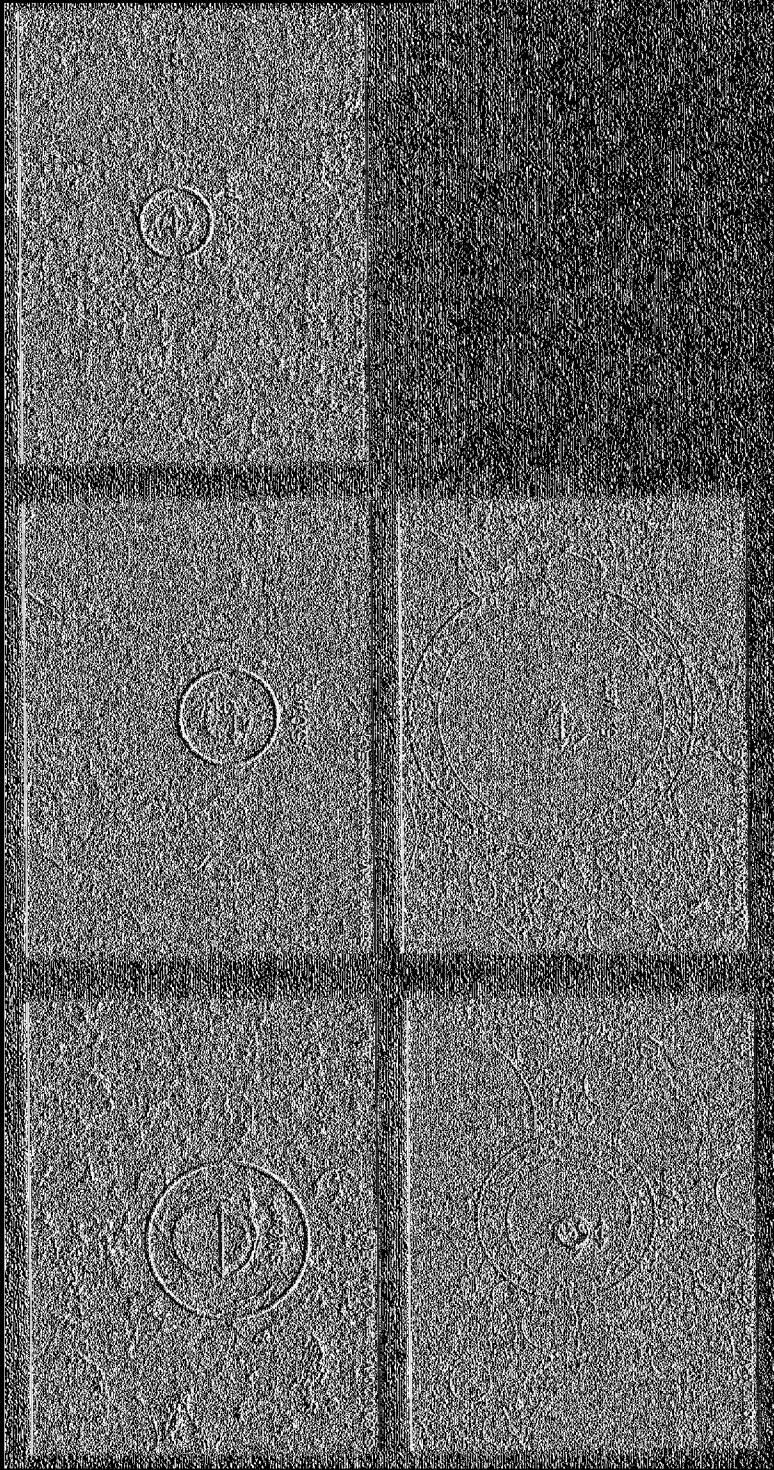
|(圖 1B)|

(試驗例6)



(圖2)

(試驗例13)



(圖3)